

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ - SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel FACQ

THÈSE

Contribution à l'étude des régimes d'écoulement
gazeux dans un solide pulvérulent inconsolidé

soutenue le - 5 OCT 1967 1967, devant la Commission d'Examen

JURY

M. TIROUFLET *Président*

M. PEYSSOU }
M. BARRET } *Examineurs*

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE DIJON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR D'UNIVERSITÉ - SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel FACQ

THÈSE

Contribution à l'étude des régimes d'écoulement
gazeux dans un solide pulvérulent inconsolidé

soutenue le - 5 OCT 1967 1967, devant la Commission d'Examen

JURY

M. TIROUFLET *Président*

M. PEYSSOU }
M. BARRET } *Examineurs*

THÈSE

PRÉSENTÉE

À LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LIÈGE

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN AGRICULTURE - SCIENCES ÉCONOMIQUES

Par

Daniel FAGO



THÈSE

Considération à l'égard des régimes d'écoulement
dans un solide pulvérisant incompressible

présentée le 15 mai 1907, devant la Commission d'examen

JURY

M. TIRQUELLET - Président

M. THYSSON - Examinateur

M. RABRY

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE DIJON

Doyen

M. CIRY Raymond

Assesseur

M. BOUCHARD Jean

Professeurs titulaires

M. DECOMBE Jean
M. D'ORGEVAL-DUBOUCHET Bernard
M. ARNAL Claude
M. HUSSON Roger
M. TIROUFLET Jean
M. MARIOT Louis
M. ARBAULT Jean
M. BARRET Pierre
M. CLEMENT Guy
M. BARON Christian
M. NOIROT Charles
M. HENRY Pierre
M. PIGEAUD Pierre

Professeurs à titre personnel

M. AMIOT Raymond
M. RAT Pierre

Professeurs sans chaire

M. CHAUDONNERET Jean
M. BUGNON Louis
M. MANGIN J. Philippe
Mme WATELLE Ginette
M. FOURNARI Pierre
M. VERNIER Pierre
M. MORET-BAILLY Jacques

Maîtres de Conférences

M. CACHON Pierre
M. HANEN Albert
M. GODEFROY Lucien
M. TINTANT Henri
M. GUYOT Roger
Mme GODEFROY Geneviève
M. TOPENTCHAROV

Professeurs Honoraires

M. DENIS Robert
M. LAGRANGE François

A MONSIEUR PIERRE BARRET

Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon
Témoignage de mon respect et de ma reconnaissance.

A ma femme

Aux parents.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale sous la direction de Monsieur le Professeur P. BARRET.

Je le remercie très sincèrement pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son laboratoire et tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il m'a prodigués et le soutien qu'il m'a toujours accordé.

J'adresse à Monsieur PEYSSOU, Directeur de Recherche à la C.S.F., l'expression de ma respectueuse déférence et de ma vive gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être membre de ce jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur J. TIROUFLET, pour avoir bien voulu présider ce jury et pour la bienveillance avec laquelle il a considéré mes efforts.

A tous les membres du laboratoire qui m'ont apporté leur aide matérielle, j'exprime ma gratitude et les assure de ma profonde sympathie.

	Pages
INTRODUCTION	9
<u>CHAPITRE I</u>	11
A - DEFINITIONS RELATIVES AUX MILIEUX POREUX.....	12
I - Nature des espaces vides dans un milieu poreux inconsolidé réel.....	12
II - Caractéristiques géométriques des particules qui délimitent les espaces vides dans un milieu poreux.....	19
III - Formes et dimensions des pores qui corres- pondent aux espaces vides.....	19
B - BASES THEORIQUES SUR LESQUELLES REPOSE LA PERMEA- METRIE.....	20
I - Ecoulement en régime permanent - Loi de DARCY	20
II - L'écoulement tridimensionnel en régime non permanent.....	23
III - Définition des régimes d'écoulement dans les milieux poreux.....	25
IV - Rappel des lois classiques de l'écoulement en régime permanent - Valeurs calculées de la perméamétrie.....	36
<u>CHAPITRE II</u>	45
A - METHODE DE MESURE DES PARAMETRES CARACTERISTI- QUES D'UN MILIEU POREUX.....	46
I - Mesure de la masse volumique des poudres - Calcul de la porosité totale.....	46
II - Observation au microscope optique ou élec- tronique.....	47
III - Mesure des dimensions de grains par la mé- thode de sédimentation.....	47

IV - Mesure de la surface spécifique par la méthode BET (34) et relevé des hystérésis d'adsorption suivant les méthodes proposées par Cranston et Inkley (36).....	47
V - Mesure au porosimètre à mercure.....	47
B - TECHNIQUE DE MESURE DE LA PERMEABILITE D'ECHANTILLON POREUX.....	51
I - Principe de l'appareil de mesure que nous avons utilisé dans cette étude.....	51
II - Description technique de l'appareil - Modalités de mesure.....	51
III - Etude critique des méthodes de mesure utilisées - Caractéristiques de l'appareil.....	55
IV - Résultats obtenus - Précision de ces mesures	66
<u>CHAPITRE III</u>	71
A - METHODE DE MESURE DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES D'UN MILIEU POREUX.....	72
I - Mesure et calcul de la porosité totale.....	72
II - Observation microscopique.....	73
III - Mesure des dimensions de grains par la méthode de sédimentation.....	74
IV - Mesure des surfaces massiques par la méthode BET.....	76
V - Mesure de la microporosité.....	78
B - RESULTATS DES MESURES EFFECTUEES - DISCUSSION DE CES RESULTATS.....	81
<u>CHAPITRE IV</u>	103
A - RESULTATS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE.....	104
I - Expériences réalisées.....	104
II - Résultats.....	105

B - INTERPRETATION DES RESULTATS.....	122
I - Valeurs calculées de la perméamétrie.....	122
II - Régime de diffusion de Knudsen.....	136
III - Etude des courbes complètes de perméabilité	156
- Conclusion.....	166
 <u>CHAPITRE V</u>	 167
I - Méthode de mesure utilisée.....	168
II - Protocole expérimental.....	173
III - Résultats.....	174
IV - Interprétation des résultats.....	181
 CONCLUSIONS	 199

- INTRODUCTION -

Ce travail est consacré à l'étude pratique de la perméabilité des milieux solides pulvérulents réels dans toute leur complexité.

Notre étude a pour objet de compléter les résultats acquis par la théorie classique, elle envisage tous les types de milieux poreux inconsolidés et plus particulièrement ceux qui possèdent des macropores extra-granulaires ou extra-agglomérats et des micropores intercrystallins.

Les bases sur lesquelles repose notre travail sont celles de la théorie classique qui assimile un milieu poreux, soit à une somme de faisceaux de capillaires, soit à un empilement uniforme de particules de forme définie mais de dimensions variables (1). Nous avons observé les résultats déjà acquis avec la perméamétrie de milieux poreux fins constitués par des grains dont les dimensions sont inférieures à 1 μ . Dans de tels milieux, CARMAN et MALHERBE (2) ont réalisé une série de comparaisons entre les résultats de mesure des données texturales établis à partir des méthodes d'adsorption de l'azote à basses températures et les résultats calculés par la perméamétrie. Leur étude a montré qu'il y a une bonne concordance entre ces résultats lorsque les milieux poreux peuvent être assimilés à un empilement de grains non rugueux, ni microporeux, de forme géométrique définie (sphère, ellipse, cube, cylindre etc...) avec une porosité comprise entre 0,4 et 0,5. ARNELL et HENNEBERRY (3) ont confirmé les résultats ci-dessus en complétant la comparaison par l'observation microscopique. COULSON (4) a étudié la validité de l'équation de KOZENY et CARMAN dans le cas des empilements de grains de forme géométrique variée. L'étude effectuée a permis de préciser les valeurs des constantes de l'équation de KOZENY et CARMAN.

Nous nous sommes attachés à étudier les fluctuations de nature et de valeurs des régimes d'écoulement en fonction de la texture des milieux poreux, des caractéristiques physiques des gaz d'écoulement et des conditions de température et de pressions dans lesquelles s'effectue cet écoulement. Nous avons recherché le sens que l'on pouvait donner aux valeurs calculées de la perméamétrie des milieux poreux réels. Nous avons ensuite analysé les mécanismes de l'écoulement par diffusion moléculaire et superficielle. Dans notre étude expérimentale, nous avons observé la diffusion superficielle dans les conditions favorables à une adsorption physique et chimique.

L'orientation et le sens de notre étude, nous ont amené, tout d'abord, dans le chap. I :

- à compléter et à préciser les définitions fondamentales relatives aux milieux poreux réels.

- à analyser les différents moyens qui permettent d'assurer une représentation valable de ces milieux poreux.

- à définir les coefficients de diffusion apparents et vrais et à relier leurs valeurs à celles des coefficients de perméabilité.

- à rappeler les lois classiques de l'écoulement dans un milieu poreux et à en indiquer les modalités d'application.

L'étude expérimentale que nous proposons de faire nous a ensuite conduit (Chap. II) à mettre au point une méthode de mesure et à définir les caractéristiques d'un perméamètre adapté à la mesure des faibles perméabilités.

Dans le Chap. III, nous avons mesuré les paramètres caractéristiques d'un échantillonnage de poudres comportant des poudres non microporeuses sans agglomérats, des poudres d'agglomérats et des poudres microporeuses. Nous avons utilisé, dans ces mesures, les recoupements donnés par les résultats établis à partir de techniques de mesure variées.

L'usage d'une méthode de mesure appropriée et la connaissance des milieux poreux analysés nous ont permis au Chap. IV :

- de prévoir, d'après les valeurs des données texturales, les caractéristiques de perméabilité des milieux poreux correspondants.

- de comparer les valeurs prévues à celles effectivement mesurées.

- d'expliquer les différences constatées et de dégager les règles pratiques d'interprétation des valeurs calculées de la perméamétrie.

- d'analyser le mécanisme de la diffusion moléculaire de KNUDSEN et de prévoir les conditions qui permettent d'avoir un écoulement maximum par diffusion moléculaire. En effet, les plus grandes valeurs de la diffusivité d'un gaz dans un milieu poreux définissent à la fois le pouvoir de séparation isotopique maximum de ce milieu par rapport au gaz considéré et la plus grande réactivité chimique.

Dans le chap. V, nous utilisons la connaissance acquise (Chap. III et IV) sur les poudres d'agglomérats et microporeuses pour observer la perméabilité par diffusion superficielle dans les conditions favorables à une adsorption physique ou chimique.

- CHAPITRE I -

A - DEFINITIONS RELATIVES AUX MILIEUX POREUX -

Un milieu poreux est un corps solide à l'intérieur duquel existent des espaces vides. SCHEIDEGGER (5), WHEELER et THIELE (6) observent qu'un tel milieu est caractérisé par :

- les volumes qu'occupent les espaces vides et leurs valeurs par rapport aux volumes apparents des différentes parties du milieu (grains, agglomérats ou échantillon considéré).

- les caractéristiques géométriques des particules entre lesquelles existent ces espaces vides.

- les formes et les dimensions des pores qui correspondent à ces espaces vides.

I - NATURE DES ESPACES VIDES DANS UN MILIEU POREUX INCONSOLIDE REEL.

1) Description d'un milieu poreux - Origine des espaces vides -

Avec SCHEIDEGGER, WHEELER et THIELE, nous observons un milieu poreux à partir des cristaux élémentaires. Ces derniers peuvent être indépendants ou associés. Ils constituent alors un milieu poreux inconsolidé ou consolidé.

Suivant P. CARMAN (7), la consolidation suppose l'existence d'un lien ou d'une jonction entre les cristaux. Elle peut en effet résulter :

- d'une imbrication des cristaux à la suite de la compression d'un lit de poudre.

- de l'introduction d'un liant organique.

- de l'effet d'une amorce de frittage ayant partiellement soudé les cristaux les uns aux autres.

La consolidation peut s'étendre à la totalité du milieu. Elle peut s'arrêter à l'échelle du grain qui est alors microporeux.

Les milieux poreux inconsolidés sont donc constitués de grains indépendants les uns des autres.

Ces grains peuvent être formés :

- soit par un monocristal ou un polycristal.

- soit par des microcristaux associés suivant un lien de consolidation.

- soit par les parties solides d'un milieu amorphe.

Dans les deux derniers cas, le grain est microporeux.

Les grains, quelle que soit leur nature, peuvent totalement ou partiellement se regrouper en agglomérats définis ou indéfinis.

L'agglomérat indéfini a des formes extérieures imprécises, il est friable.

La partie principale d'un milieu poreux inconsolidé est définie par les grains. Ces derniers participent à la constitution d'un échantillon à la fois d'une manière directe ou indirecte par l'intermédiaire des agglomérats.

Nous définissons par partie d'un échantillon poreux, la somme des volumes apparents des constituants de même nature. Nous distinguons un maximum de quatre parties :

1ère Partie :

Somme des volumes apparents des monocristaux ou polycristaux existant dans un échantillon poreux, somme des parties solides d'un milieu amorphe.

2ème Partie :

Somme des volumes apparents des grains existant dans l'échantillon poreux.

3ème Partie :

Somme des volumes apparents des agglomérats existant dans l'échantillon poreux.

4ème Partie :

Volume apparent de l'échantillon poreux.

Les espaces de pores correspondants à ces différentes parties sont les suivants :

- espace de pores "v1" entre les monocristaux ou polycristaux d'un grain microporeux ou, espace de pores existant entre les parties solides d'un milieu amorphe lorsque le grain microporeux est constitué par un tel milieu.

- espace de pores "v2" entre les grains des agglomérats (3ème partie des milieux poreux).

- espace de pores "v3" entre les agglomérats et les grains (4ème partie des milieux poreux).

Nous notons que dans la 1ère partie des milieux poreux, ci-dessus définie, l'espace de pores est inexistant. Les défauts présentés par les réseaux cristallins ne peuvent être considérés comme des pores.

2) Représentation des milieux poreux.

La représentation d'un milieu poreux nécessite son assimilation à un modèle.

Ce dernier est une image du milieu poreux, des particules qui le constituent et des pores que délimitent ces particules.

Il doit donc être bien adapté à l'ensemble de l'échantillon poreux analysé.

Il n'est pas possible d'utiliser un seul modèle pour l'ensemble de l'échantillon poreux inconsolidé réel. La seule manière d'assurer une représentation valable est, selon nous, d'assimiler chacune des parties d'un milieu poreux à un modèle défini se rapportant aux modèles classiques des empilements de particules ou des faisceaux de capillaires.

a) Représentation du grain microporeux.

Une première image du grain microporeux nous est donnée par R. MONTARNAL (8) qui distingue dans un grain de catalyseur (fig. 1) :

- les macropores délimitant les particules microporeuses.
- les particules microporeuses.
- les micropores de ces dernières qui délimitent à leur tour la masse du solide.

Nous adaptons la définition de R. MONTARNAL aux cas des grains microporeux dans lesquels nous observons (fig. 2) :

- des macropores identiques à ceux qui existent dans les milieux consolidés. Comme le remarque SCHEIDEGGER ces macropores sont assimilables à des fissures qui peuvent :

- traverser de part en part le grain. Elles permettent alors le passage d'un flux gazeux et constituent des pores ouverts.
- s'arrêter en un point quelconque à l'intérieur du grain. Nous les considérons comme des pores borgnes.
- être isolées à l'intérieur du grain et n'être en relation avec l'extérieur que par des micropores. Nous les définissons comme des pores fermés.

grain de catalyseur

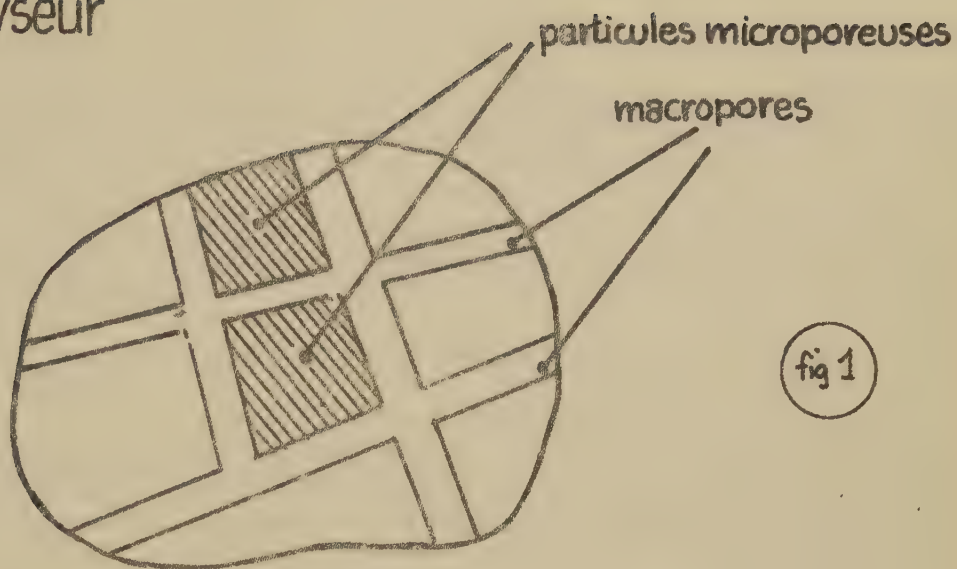


fig 1

grain microporeux

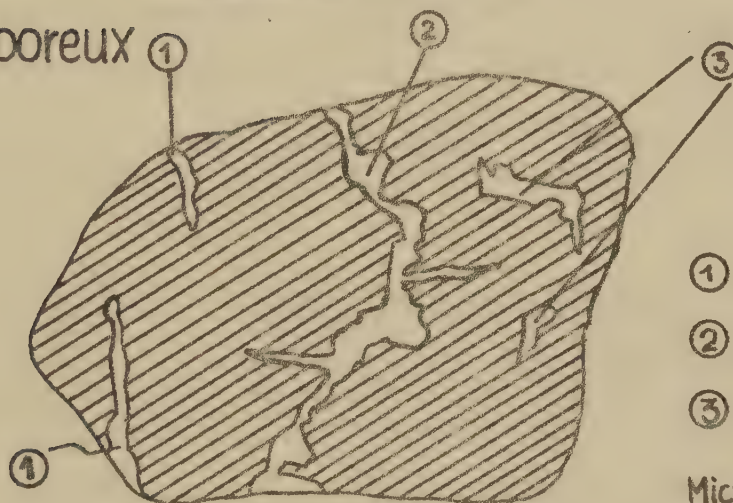


fig.2

① pores borgnes

② pores ouverts

③ pores fermés

Micropores: les hâchures
représentent la partie mi-
croporeuse du grain.

agglomérat

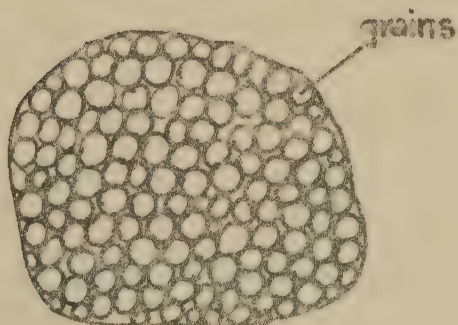


fig.3

Nous supposons que les fissures qui constituent les macropores du grain microporeux, se ramifient en fissures secondaires. Celles-ci assurent le contact intime avec la partie microporeuse du grain.

- Des micropores : Ces micropores sont des espaces vides existant soit entre les microcristaux élémentaires, soit entre les parties solides d'un milieu amorphe.

b) Représentation de l'agglomérat (fig. 3).

Si les liens entre les grains sont fermes, nous admettons que l'agglomérat est dur et défini, il a un contour géométrique stable. Les grains dans l'agglomérat peuvent alors être considérés comme empilés suivant un modèle classique. Dans le cas inverse, l'agglomérat est friable, il ne permet pas toujours le choix d'un modèle adapté. Nous ne pouvons alors que l'assimiler au modèle des faisceaux de capillaires.

c) Représentation d'un échantillon poreux.

Un échantillon poreux se représente par l'association des différents modèles auxquels se réfèrent les parties formant le milieu poreux.

3) Evaluation du volume des espaces vides d'un milieu poreux.

Les valeurs relatives des espaces de pores par rapport aux différentes parties d'un milieu poreux ou par rapport au volume apparent de ce milieu, sont mesurées par celles des porosités correspondantes.

La porosité d'un milieu poreux est, d'après P. LEGOFF (10), le rapport du volume occupé par les pores, au volume total du milieu considéré. La porosité a une expression volumique (formule n° 1) ou massique (formule n° 2).

$$(I) \quad \epsilon = \frac{V}{V_A} = \frac{V}{V + V_v} = \frac{V_A - V_v}{V_A} = 1 - \frac{V_v}{V_A}$$

V : volume occupé par les pores correspondant à un espace de pores défini.

V_A : volume apparent de l'échantillon poreux analysé ou du grain si la porosité est jugée par rapport au grain.

V_v : volume vrai de l'échantillon poreux ou de la partie correspondante du milieu (grains, agglomérats).

$$(2) \quad \epsilon = 1 - \frac{\omega_A}{\omega_v}$$

ω_A : masse volumique apparente du milieu ou du grain.

ω_v : masse volumique vraie du milieu ou du grain.

En fonction des espaces de pores v_1 , v_2 , v_3 , nous définissons dans le tableau I les porosités ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , et ϵ_t .

Les différentes valeurs des porosités se composent suivant quatre cas :

- le milieu est constitué de grains non microporeux sans agglomérats. La porosité est unique. Elle s'identifie à la porosité totale.

- le milieu est constitué de grains microporeux sans agglomérats. Nous avons :

$$(3) \quad \epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_1$$

- le milieu est constitué de grains non microporeux avec agglomérats.

$$(4) \quad \epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2$$

- le milieu est constitué de grains microporeux avec agglomérats.

$$(5) \quad \epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2 + \left[1 - (\epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2) \right] \epsilon_1$$

Application des formules de composition des porosités à quelques cas limites :

- nous supposons que chaque partie d'un milieu poreux est assimilé au modèle des empilements de sphères. La porosité maximum est donc, d'après P. LEGOFF, égale à 0,4764.

Si le milieu ne comporte que deux parties nous avons

$$(6) \quad \epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2 = 0,73$$

Si le milieu comporte trois parties :

$$\epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2 + \left[1 - (\epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2) \right] \epsilon_1$$

$$\epsilon_t = 0,86$$

TABEAU I

Nature des milieux	Nature des porosités	Volume apparent VA	Volume vrai Vv	Valeur des porosités ϵ_i
Grains ou milieux consolidés	1) Porosité interne " ϵ_1 " Groupe des porosités ouvertes " ϵ_o " et fermées " ϵ_f " des milieux consolidés	VA ₁ : volume apparent du grain VA ₁ = Vv ₁ + v ₁ v ₁ = volume des pores existant entre les particules de constitution d'un grain	Vv ₁ : volume vrai des parties structurées c.à.d. des particules de constitution $Vv_1 = \frac{P}{\omega_v}$ P : poids ω_v : masse volumique vraie	$\epsilon_1 = \frac{v_1}{v_1 + Vv_1}$
	2) Porosité d'agglomérat " ϵ_2 "	Le volume apparent de l'agglomérat est égal à : VA ₂ = Vv ₂ + v ₂ v ₂ : volume des pores existant entre les grains	Le volume vrai "Vv ₂ " est égal au volume apparent du grain Vv ₂ = VA ₁	$\epsilon_2 = \frac{v_2}{Vv_2 + v_2}$
	3) Porosité externe " ϵ_3 "	Le volume apparent est celui de l'échantillon dont les caractéristiques géométriques définissent "VA ₃ " v ₃ : volumes des pores existant entre les agglomérats	Le volume vrai est égal au volume apparent de l'agglomérat Vv ₃ = VA ₂	$\epsilon_3 = \frac{v_3}{Vv_3 + v_3}$
	4) Porosité totale " ϵ_t "	"VA ₃ " (ci-dessus défini)	"Vv ₁ " (ci-dessus défini)	$\epsilon_t = \frac{VA_3 - Vv_1}{VA_3}$

Composition des porosités : Valeur de ϵ_t en fonction de ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_3 .

1) Cas où les milieux ne possèdent que les porosités du type ϵ_1 et ϵ_3 .

$$\epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_1$$

2) Cas où les milieux ne possèdent que les porosités du type ϵ_2 et ϵ_3 .

$$\epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2$$

3) Cas général où le milieu possède tous les types de porosités

$$\epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2 + [1 - [\epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2]] \epsilon_1$$

Ces résultats nous montrent que le modèle des empilements de sphères, s'il est utilisé pour représenter chaque partie d'un milieu, ne permet pas, pour des milieux poreux réels, de rendre compte des cas où la porosité totale est supérieure à 0,86.

II - CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DES PARTICULES QUI DELIMITENT LES ESPACES VIDES DANS UN MILIEU POREUX.

Chaque partie d'un milieu poreux comporte des particules définies par les paramètres suivants :

V_g : volume de la particule.

A_g : aire de la surface externe de la particule ou frontière de la particule.

$a_g = \frac{A_g}{V_g}$: surface externe volumique.

Suivant le modèle retenu, la particule peut être assimilée à des solides de formes géométriques définies. Dans le cas où ces solides sont des sphères, P. LEGOFF (11) établit les relations suivantes :

$$(7) \quad d_g = \frac{6}{a_g} = 6 \frac{V_g}{A_g}$$

La valeur des modèles adoptés pour chaque partie d'un milieu peut être jugée par celle des facteurs de formes qui sont d'après P. LEGOFF (11) des facteurs de sphéricité dans le cas où les grains sont assimilés à des sphères.

$$(8) \quad \psi = \frac{\text{Surface de la sphère de même surface volumique que le grain}}{\text{Surface du grain}}$$

III - FORMES ET DIMENSIONS DES PORES QUI CORRESPONDENT AUX ESPACES VIDES.

Les quatre parties susceptibles d'exister dans un milieu poreux réel déterminent trois populations de pores distinctes : pores intercrystallins d'un grain microporeux, pores inter-agglomérats et pores extra-agglomérats.

L'expression, des lois de distribution correspondantes, est liée à la qualité des méthodes et des moyens de mesure utilisés.
(Voir chap. II-A)

B - BASES THEORIQUES SUR LESQUELLES REPOSE LA PERMEAMETRIE -

Dans ce paragraphe, nous rappelons tout d'abord, les lois classiques de l'écoulement des gaz dans les milieux poreux.

L'expression de ces lois en régime permanent et non permanent nous amène à déterminer, selon les cas, les coefficients de perméabilité et à préciser leur valeur par rapport aux coefficients de diffusion apparents et vrais des milieux poreux.

Nous indiquons ensuite, les conditions dans lesquelles s'établissent les régimes d'écoulement définis. A ce sujet, nous prenons l'exemple d'un capillaire puis celui d'un milieu poreux uniforme pour aboutir enfin au cas des milieux poreux réels.

Les lois de KOZENY et CARMAN et d'ADZUMI donnent, pour des régimes permanents d'écoulement, la valeur des coefficients de perméabilité en fonction des données texturales d'un milieu poreux et des caractéristiques des gaz d'écoulement.

Elles assurent cette liaison en assimilant le milieu poreux à un modèle déterminé : empilement de solides de formes géométriques définies pour la loi de KOZENY et CARMAN, faisceaux de capillaires pour la loi d'ADZUMI.

Après avoir observé les insuffisances des lois classiques en ce qui concerne l'écoulement par diffusion moléculaire, nous nous efforçons de leur donner une forme qui facilite leur utilisation pratique : expression des valeurs calculées de la perméamétrie.

Nous dégageons enfin, les points communs existant entre ces lois. Le calcul nous permet d'établir, qu'elles ne diffèrent entre elles que par la valeur des constantes déterminant le contact fluide - solide, la tortuosité du milieu poreux et la forme des pores.

I - ECOULEMENT EN REGIME PERMANENT - LOI DE DARCY.-

1) Loi de DARCY (12).

La vitesse apparente d'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux est proportionnelle à la perte de charge rapportée à l'unité d'épaisseur de l'échantillon analysé.

$$(9) \quad U_A = \frac{Q}{A \cdot \Delta t} = - B_1 \frac{dP}{dL}$$

Q = volume gazeux.

A : aire de section droite de l'échantillon.

Δt : intervalle de temps mis par le volume gazeux pour traverser l'échantillon poreux.

B_1 : coefficient de perméabilité du milieu poreux considéré.

La vitesse U_A dépend des conditions physiques de température et de pression. Nous avons en effet :

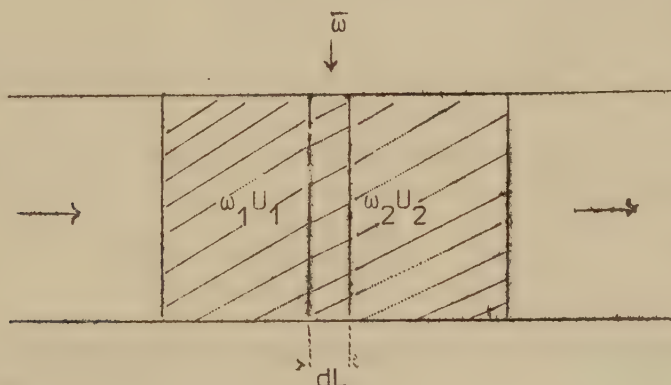
$$(10) \quad Q = f(P, T)$$

Le volume gazeux Q varie donc d'un point à un autre quand la pression diminue tandis que la vitesse massique U_A doit rester constante.

Si $\omega_1 U_1$ et $\omega_2 U_2$ sont les vitesses massiques à l'entrée et à la sortie d'une tranche d'épaisseur dL (fig. 4) d'un échantillon, nous pouvons écrire :

$$(11) \quad \omega_1 U_1 = \omega_2 U_2 = - B_1 \bar{\omega} \frac{dp}{dL}$$

$\bar{\omega}$: est la masse volumique moyenne du fluide dans la tranche considérée.



(Figure n°4)

P.C. CARMAN (13) remarque que l'égalité ci-dessus entraîne, pour un gaz isotherme la relation :

$$(12) \quad p_1 u_1 = p_2 u_2 = -B \bar{p} \frac{dp}{dL}$$

en intégrant sur toute la longueur de l'échantillon et en posant :

$$\bar{p} \approx \frac{1}{2} (p_1 + p_2)$$

$$\Delta p = p_1 - p_2$$

avec

p_1 : pression amont échantillon.

p_2 : pression aval échantillon.

Δp : perte de charge.

$\bar{p}$: pression moyenne.

Nous obtenons, si la perte de charge Δp reste un infiniment petit devant $\bar{p}$:

$$(13) \quad u_1 = B_1 \frac{\Delta P}{L}$$

2) Expression de la loi de DARCY en fonction des unités.

Si la vitesse d'écoulement "u" est exprimée en moles par seconde et si nous posons :

$$(14) \quad G = \frac{n}{A \cdot \Delta t} = B \frac{\Delta P}{L}$$

Le coefficient de perméabilité B est tel que :

$$(15) \quad B = B_1 \frac{\bar{p}}{RT}$$

ou

$$(16) \quad B_1 \bar{p} = B RT$$

De même si nous posons :

$$(17) \quad G = \frac{n}{A \cdot \Delta t} = K \frac{\Delta C}{L}$$

Le coefficient de perméabilité K est tel que :

$$(18) \quad K = B R T = B_1 \bar{p}$$

puisque $\Delta p = \Delta C \cdot R T$

Le coefficient "K" a les dimensions d'un coefficient de diffusion : $L^2 T^{-1}$.

II - L'ÉCOULEMENT TRIDIMENSIONNEL EN RÉGIME NON PERMANENT.

Dans ce cas, les concentrations, à l'intérieur de l'échantillon poreux, varient avec le temps. Considérons un volume élémentaire d'arêtes dx, dy, dz, situé dans le milieu homogène de l'espace des pores. Effectuons le bilan entre les flux entrant et sortant de ce volume élémentaire suivant l'axe des x. Nous avons :

$$\text{Flux entrant} = -K \frac{\partial C}{\partial x} dy dz.$$

$$\text{Flux sortant} = -\left(K + \frac{\partial K}{\partial x}\right) \frac{\partial}{\partial x} \left[C + \frac{\partial C}{\partial x} dx \right] dy dz$$

$$\text{Flux restant} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[K \frac{\partial C}{\partial x} \right] dx dy dz$$

Le flux restant est égal à la variation de la masse du gaz :

$$(19) \quad \frac{\partial \omega}{\partial t} \epsilon dx dy dz$$

Par suite, suivant l'axe des x :

$$(20) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left[K \frac{\partial C}{\partial x} \right] = \frac{\partial \omega}{\partial t} \epsilon$$

Si le coefficient de perméabilité K est indépendant de la position nous avons :

$$(21) \quad \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\epsilon}{K} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Dans un espace tridimensionnel nous écrivons :

$$(22) \quad \Delta C = \frac{\epsilon}{K} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Si nous exprimons cette dernière relation par rapport aux pressions, nous obtenons :

$$(23) \quad \Delta P^2 = \frac{2\epsilon}{B_1} \frac{\partial P}{\partial t}$$

En identifiant la relation, :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[K \frac{\partial C}{\partial x} \right] = \frac{\partial \omega}{\partial t} \epsilon$$

Avec la 2ème loi de FICK,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Nous remarquons que :

$$(24) \quad D = \frac{K}{\epsilon}$$

et que d'après la relation (16),

$$(25) \quad D = \frac{K}{\epsilon} = \frac{B_1 \bar{P}}{\epsilon} = \frac{B R T}{\epsilon}$$

Par suite :

Le coefficient de diffusion est égal au coefficient de perméabilité K rapporté à l'unité de l'espace homogène où s'effectue l'écoulement considéré.

Avec P. LEGOFF (10) nous distinguons la diffusivité vraie et apparente.

- le coefficient de diffusion apparent est égal au coefficient de perméabilité K si l'on assimile le milieu poreux à un milieu continu équivalent.

- le coefficient de diffusion vrai est rapporté à l'espace de pores où s'effectue réellement l'écoulement.

Nous appliquons ces définitions au cas des milieux poreux réels et nous distinguons :

- le coefficient de diffusion apparent D_1 de l'échantillon poreux analysé.

- les coefficients de diffusion apparents des différentes parties du milieu poreux :

D_{12} : coefficient de la 2ème partie du milieu poreux
(volume apparent des grains)

D_{13} : coefficient de la 3ème partie du milieu poreux
(volume apparent des agglomérats)

Les coefficients de diffusion vrais des différentes parties du milieu poreux.

D_{22} : coefficient de diffusion vrai de la 2ème partie du milieu poreux.

D_{23} : coefficient de diffusion vrai de la 3ème partie du milieu poreux.

Le coefficient de diffusion apparent d'un milieu poreux est la résultante de la composition des coefficients de diffusion apparents des différentes parties. L'étude des régimes d'écoulement que nous effectuons ci-après, nous permettra d'envisager ce que peuvent être les règles d'association des coefficients de diffusion apparents partiels, en un coefficient résultant apparent.

III - DEFINITION DES REGIMES D'ECOULEMENT DANS LES MILIEUX POREUX.

1) Régime d'écoulement dans un capillaire et dans les modèles de la théorie classique.

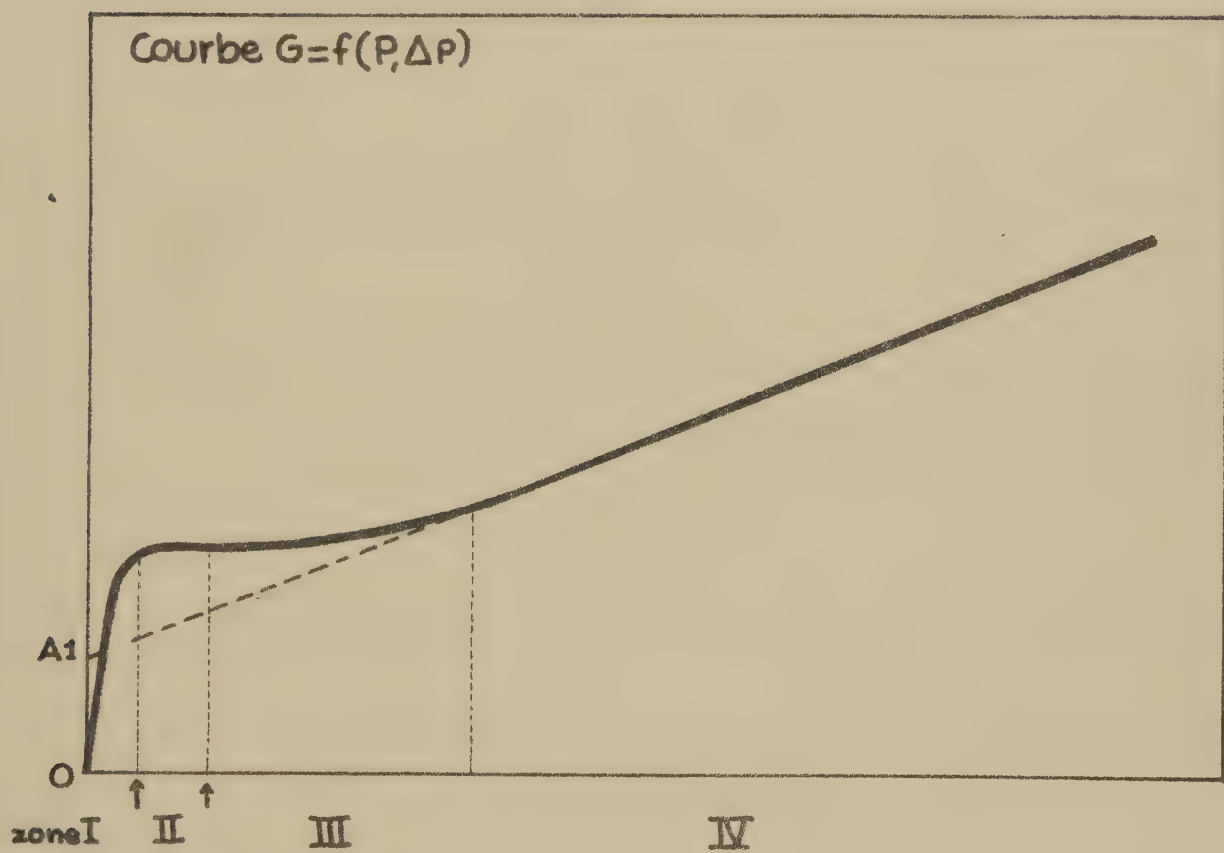
a) L'écoulement dans un capillaire : Nous observons d'après CARMAN (21) sur la figure n° 4bis l'existence de 4 zones distinctes :

ZONE I et II -

Dans ces zones l'écoulement a lieu suivant le régime par diffusion de KNUDSEN. La zone I correspond à l'établissement du régime, la zone II à la stabilisation du régime.

L'écoulement par diffusion de KNUDSEN s'effectue dans un capillaire lorsque le libre parcours moyen gazeux est supérieur ou égal au diamètre du capillaire. Dans ce cas, nous avons :

$$\frac{d}{\lambda} \leq 1$$



Débit d'un capillaire en fonction des variations de pression

fig 4 bis

Avec P. LEGOFF (10) nous distinguons la diffusion ordinaire de la diffusion de KNUDSEN.

La théorie cinétique des gaz interprète la diffusion normale comme la manifestation macroscopique des mouvements désordonnés des molécules. Elle donne l'expression approximative suivante de la diffusivité.

$$(26) \quad D_F = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

La diffusion ordinaire s'effectue lorsque $\lambda \ll d$. Elle obéit à la loi de FICK.

$$(27) \quad G = \frac{dN}{dt} = - D \frac{dC}{dL}$$

La diffusion de KNUDSEN s'exprime d'après la théorie cinétique des gaz par l'expression suivante :

$$D_K = \frac{1}{3} \bar{v} d$$

où d , est le diamètre de pores ou celui d'un capillaire considéré.

Cette dernière relation paraît incomplète. Elle ne tient pas compte, en effet, des influences prépondérantes suivantes :

a1) Effet des parois.

Selon KNUDSEN (15), toute paroi est rugueuse à l'échelon microscopique. Une molécule gazeuse qui arrive sur une paroi, subit une réflexion qui obéit à la loi suivante :

La moyenne probable des molécules réfléchies qui pénètrent un angle solide élémentaire est proportionnelle au cosinus de l'angle par rapport à la normale à la surface.

Les travaux expérimentaux de MILLIKAN (16) et de HURLBUT (17) ont montré que cette dernière loi était vérifiée dans le cas d'un tube long et circulaire.

Par ailleurs, le contact d'une molécule avec une paroi solide ne s'effectue pas sans échange d'énergie. FRENKEL (18) définit le contact de la manière suivante :

Une molécule qui heurte une paroi subit un "temps de collage" t qui est égal à :

$$(29) \quad t = t_0 \exp \left[\frac{E_A}{RT} \right]$$

t_0 : période de vibration du réseau constituant la paroi. La valeur estimée de t_0 est de 10^{-13} sec.

E_A : énergie de liaison entre une molécule du gaz et un atome de la paroi. Cette énergie varie suivant les couples, gaz, solides considérés.

Pour les gaz habituels, O_2 , N_2 et les parois classiques : verre, métal, elle serait de l'ordre de $7 \cdot 10^{-13}$ ergs, soit 10 000 cal.mole. ce qui, à une température de $300^\circ K$, correspond à un temps de collage égal à 10^{-6} sec.

L'énergie de liaison E_A dépend de la concentration en surface. Elle varie suivant l'isotherme de TEMPKIN (19)

$$(30) \quad E_A = E_0 - \alpha \frac{n}{n_s}$$

n : nombre de sites occupés à la pression moyenne considérée.

n_s : nombre de sites disponibles.

L'équation (29) s'écrit :

$$(31) \quad t = t_0 \exp \left[\frac{E_0 - \alpha \frac{n}{n_s}}{RT} \right]$$

- Parallèlement à la diffusion moléculaire de KNUDSEN, une migration superficielle des molécules adsorbées peut s'effectuer sur les parois des pores. Les deux cas suivants peuvent se présenter pour une molécule adsorbée.

- Elle dispose d'une énergie suffisante ou la reçoit de la part d'autres molécules pour se désorber. Elle retourne dans l'espace tridimensionnel des pores et se déplace en suivant la loi de KNUDSEN.

- Elle ne possède pas une énergie suffisante pour se désorber. Elle reste dans l'espace bidimensionnel des couches adsorbées. L'on peut formuler sur le mécanisme de ce déplacement les deux hypothèses suivantes :

- Une molécule migre le long d'une paroi par une succession de sauts de sites en sites d'énergie variable. Si, à un instant donné, une molécule occupe le site "A" et qu'il existe à une distance " δ " un site inoccupé "B", la molécule passe du site "A" au site "B" si elle dispose d'une énergie suffisante pour franchir la barrière d'énergie qui sépare ces deux sites.

- Une molécule se déplace le long d'une paroi, dans une couche de gaz adsorbé, sous l'effet d'une pression de surface. Cette deuxième hypothèse correspond à celle qui a été avancée par BABBITT (20).

a2) Influence de l'espace des pores où s'effectue la diffusion.

Entre chaque choc, le déplacement d'une molécule est limité par les dimensions des capillaires et des pores où elle évolue. En première approximation, nous admettons que la vitesse d'une molécule dans l'espace des pores est égale à la vitesse thermique moyenne de la théorie cinétique des gaz.

Cette vitesse dépend du rapport qui existe entre les dimensions de la molécule et le diamètre moyen des pores. Selon nous, les valeurs de $\bar{v}$ sont limitées par celles du rapport $\frac{d}{\sigma}$, σ étant le diamètre de collision moléculaire. Nous avons en effet $\sigma = d$ lorsque le rapport $\frac{d}{\sigma}$ est égal à l'unité.

ZONE III -

Le régime d'écoulement dans cette zone est transitoire. Il est intermédiaire entre l'écoulement par diffusion de KNUDSEN et l'écoulement laminaire de POISEUILLE. La diffusivité de KNUDSEN tend vers la diffusivité normale qui peut, elle aussi, s'effectuer en même temps qu'une diffusion superficielle.

P. CARMAN exprime les écoulements suivant les régimes transitoires et moléculaires par la même relation (21)

$$(32) \quad G = \frac{1}{3} \delta \bar{v} \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

Il différencie la nature de ces écoulements par la valeur empirique du coefficient $\sqrt{\lambda}$ (22) qui tient compte également de la nature du contact fluide-solide. Le coefficient $\sqrt{\lambda}$ prend une valeur limite constante, lorsque l'écoulement devient avec les pressions croissantes, conforme au régime normal.

Ce dernier est laminaire et de glissement limite (ordonnée à l'origine OA_1 - fig. n° 4bis).

Nous supposons que le régime de glissement limite peut être :

- soit un régime de diffusion superficielle,
- soit un régime de diffusion normale qui s'ajoute à l'écoulement laminaire.
- soit une combinaison des deux régimes.

WHIELER (23) a proposé pour le régime transitoire un coefficient de diffusion plus précis qui tient compte des valeurs du rapport : $\frac{d}{\lambda}$

$$(33) \quad D = \frac{1}{3} \sqrt{\lambda} \cdot \left[1 - \exp \left[-\frac{d}{\lambda} \right] \right]$$

D'après un calcul que nous effectuons à partir des données de P. LEGOFF, nous limitons l'écoulement en régime transitoire au cas où le rapport $\frac{d}{\lambda}$ est tel que :

$$1 < \frac{d}{\lambda} < 10$$

ZONE IV -

Cette zone correspond à un régime d'écoulement normal pour lequel :

$$10 < \frac{d}{\lambda} < 1000$$

Ce régime comporte : le terme d'écoulement de POISEUILLE et un terme d'écoulement suivant le régime de glissement limite. Il fait l'objet des lois de l'écoulement de KOZENY et de CARMAN (24) et d'ADZUMI (25). Le rappel de ces lois est effectué au paragraphe IV.

b) L'écoulement dans les modèles classiques.

Nous retrouvons pour les régimes d'écoulement, dans les modèles classiques les 4 zones ci-dessus décrites pour un capillaire. L'observation des régimes d'écoulement est délicate, nous avons en effet affaire à une répartition de dimensions des pores pour laquelle nous distinguons trois cas (fig. 5) suivant les valeurs du rapport : $\frac{d}{\lambda}$

$$b1) \frac{dM}{\lambda} \leq 1$$

dM : est le diamètre de valeur maximum de la répartition des dimensions de pores (fig. 5)

Le régime d'écoulement est celui défini par KNUDSEN pour tout le milieu poreux envisagé.

$$b2) \frac{dm}{\lambda} > 10$$

dm : est le diamètre de valeur minimum de la répartition des dimensions de pores. Le régime de l'écoulement est normal pour tout le milieu poreux.

$$b3) 0 < \frac{dm}{\lambda} < 10 < \frac{dM}{\lambda}$$

Pour les pores dont les dimensions sont telles que $\frac{d}{\lambda} \leq 1$ l'écoulement est celui de KNUDSEN.

Pour des pores tels que $1 < \frac{d}{\lambda} < 10$ l'écoulement est transitoire.

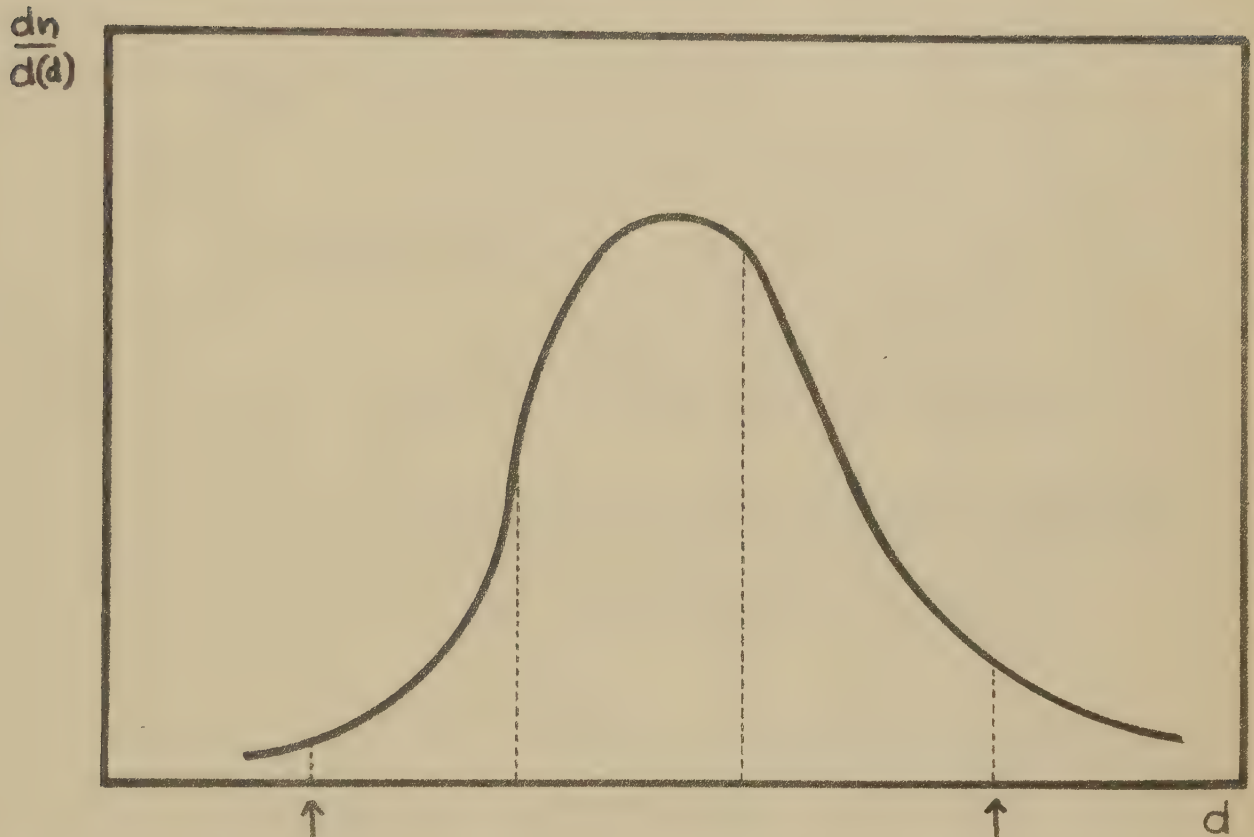
Pour les pores tels que $10 < \frac{d}{\lambda}$ l'écoulement est normal.

Les espaces où s'établissent des régimes d'écoulement définis sont des fractions de l'espace total des pores existants. Cet espace total est, pour les modèles classiques, connu d'après les valeurs de la porosité totale ϵ_t .

Nous appelons α le coefficient défini par le rapport suivant :

$$\alpha = \frac{\text{Volume de l'espace de pores où s'effectue un écoulement suivant un régime défini}}{\text{Volume apparent du milieu poreux}}$$

Valeurs du rapport $\frac{d}{\lambda}$ comparées à la loi de répartition des dimensions de pores



cas particuliers: $\frac{dm}{\lambda} > 10$
cas limite N°2

$\frac{dM}{\lambda} < 1$
cas limite n°1

cas général: $0 < \frac{dm}{\lambda} < 10 < \frac{dM}{\lambda}$

$\uparrow \frac{d}{\lambda} < 1 \uparrow 1 < \frac{d}{\lambda} < 10 \uparrow 10 < \frac{d}{\lambda} < 1000 \uparrow$

fig. 5

Ce coefficient dépend de la texture du milieu poreux, du gaz d'écoulement et des conditions de température et de pressions dans lesquelles se trouve ce gaz.

Dans le premier des cas ci-dessus défini, nous avons :

$$\alpha = \alpha_K = \epsilon_t$$

Dans le deuxième cas :

$$\alpha = \alpha_L = \epsilon_t$$

Dans le cas général :

$$\alpha = x\epsilon_t \quad \text{Pour le régime de KNUDSEN}$$

$$\alpha_L = y\epsilon_t \quad \text{Pour le régime de POISEUILLE}$$

Les relations entre les coefficients de diffusion apparents et vrais ne s'écrivent pas comme ci-dessus indiquées (formule n° 24 et 25)

Elles sont égales, pour les régimes de KNUDSEN à :

$$D_{K22} = \frac{D_{K12}}{\alpha_K}$$

Pour les régimes de POISEUILLE à :

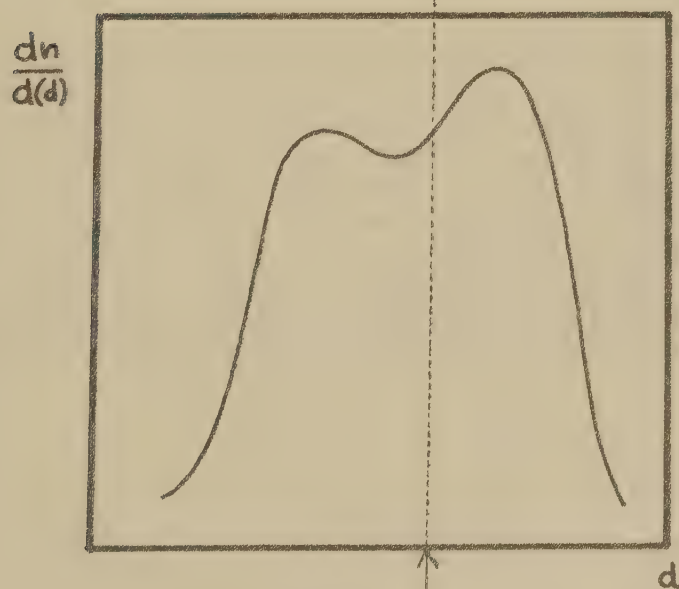
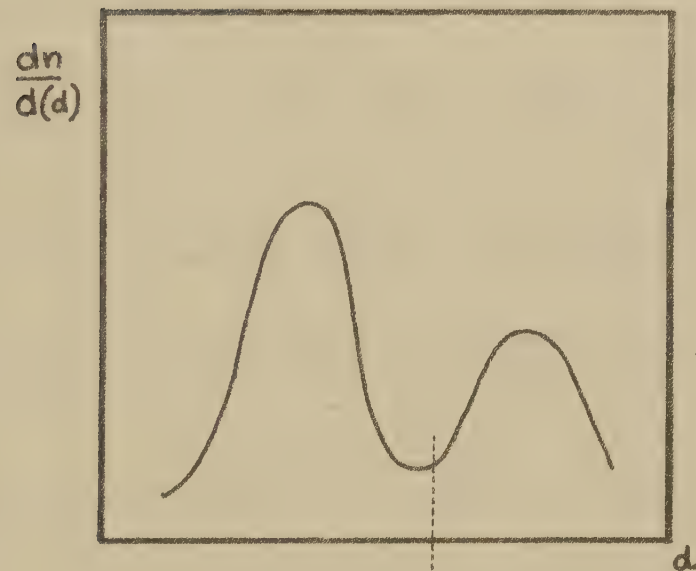
$$D_{L22} = \frac{D_{L12}}{\alpha_L}$$

2) L'écoulement dans un milieu poreux réel.

Nous retrouvons les différents cas décrits au paragraphe ci-dessus. Toutefois, les valeurs α_K, α_L peuvent (fig. 7) être définies à partir d'une ou de plusieurs répartitions de pores.

Dans la pratique, pour apprécier l'écoulement réel dans un milieu poreux, nous observons, quelles que soient les différentes populations de pores existantes, des macropores et des micropores. Ce sont les valeurs du rapport d/λ qui nous permettent d'effectuer la

Valeurs du rapport $\frac{d}{\lambda}$ par rapport aux lois de répartition, des dimensions de pores des deux populations



micropores $\frac{d}{\lambda} < 10$ $\frac{d}{\lambda} = 10$ macropores $\frac{d}{\lambda} > 10$

fig. 7

~~distinction entre ces deux types de pores.~~

- Si le rapport d/λ est supérieur au nombre 10, les pores correspondants sont des macropores.

- Si le rapport d/λ est inférieur au nombre 10, les pores correspondants sont des micropores.

Le classement ci-dessus dépend des données texturales d'un milieu et des conditions physiques du gaz objet de l'écoulement.

- Le coefficient de diffusion apparent d'un milieu poreux est donc dépendant :

- du milieu poreux par le nombre et la nature des parties qui le constituent et par suite, des populations de pores qui correspondent à ces parties.

- du gaz par les dimensions des molécules et leurs libres parcours moyens liés aux conditions de température et de pression.

La composition des coefficients de diffusion apparents partiels en un coefficient de diffusion apparent global (relatif à un échantillon poreux) est complexe. Une molécule, pour atteindre un point donné à l'intérieur d'un milieu poreux, peut utiliser aussi bien des macropores que des micropores. Nous admettrons avec R. MONTARNAL (8) que le coefficient de perméabilité K ou son équivalent le coefficient de diffusion D_1 apparent global doit tenir compte à la fois d'une contribution en série et en parallèle des deux types de pores. Nous supposerons avec la théorie classique (24) que les molécules empruntent en parallèle la voie des micropores et des macropores.

IV - RAPPEL DES LOIS CLASSIQUES DE L'ÉCOULEMENT EN RÉGIME PERMANENT - VALEURS CALCULÉES DE LA PERMEAMÉTRIE -

1) Lois de l'écoulement.

Les lois de l'écoulement tiennent compte des régimes d'écoulement laminaire et moléculaire. Elles sont adaptées aux modèles qui représentent le milieu poreux.

La loi de l'écoulement dans le modèle des empilements de sphères de toutes dimensions est traduite par l'équation de KOZENY et CARMAN (24), celle qui correspond au modèle de faisceaux de capillaires l'est par l'équation d'ADZUMI (25).

Ces deux lois admettent les mêmes bases. Elles utilisent toutes deux le théorème de DUPUITS ; la fraction d'aire occupée par des bouches de pores sur une surface quelconque est égale à la fraction de volume occupé par les pores (26).

Elles appliquent les mêmes lois ; celles de POISEUILLE (27) pour l'écoulement laminaire et celles de KNUDSEN pour l'écoulement moléculaire (15).

Les lois de KOZENY et CARMAN et d'ADZUMI s'expriment par les relations suivantes :

EQUATION de KOZENY et CARMAN :

$$(34) \quad G = \frac{F_1}{k_o q k(\epsilon) RT S_o^2 n} \frac{\Delta p}{L} + \frac{4}{3} \frac{\delta}{k_o q} \frac{F_2 \sqrt{\Delta p}}{S_o RT L}$$

Avec :

$$F_1 = \frac{\epsilon^3}{(1 - \epsilon)^2}$$

$$F_2 = \frac{\epsilon^2}{(1 - \epsilon)}$$

k_o : coefficient de forme (22)

η : viscosité

q : tortuosité (22)

$\bar{p}$: pression moyenne

$k(\epsilon)$: fonction de porosité

Δp : perte de charge

R : constante des gaz parfaits

L : épaisseur de l'échantillon poreux

T : température absolue

δ : coefficient relatif au contact fluide-solide (22)

S_o : surface volumique

EQUATION D'ADZUMI :

$$(35) \quad G = \frac{1}{k_o q} - \frac{\pi N d^4}{128 \eta R T} \bar{p} \frac{\Delta p}{L} + \frac{1}{k_o q} \frac{N \pi}{12} \frac{\bar{r}}{R T} \delta d^3 \frac{\Delta p}{L}$$

N : nombre de capillaires identiques

d : diamètre moyen des capillaires identifiés.

2) Valeurs calculées de la perméamétrie.

Les valeurs calculées de la perméamétrie sont celles qui peuvent être établies à partir des équations de KOZENY et CARMAN et d'ADZUMI. Elles concernent les diamètres de pores " d_m ", les diamètres des grains " ϕ_2 " et les surfaces massiques.

a) Valeurs calculées des diamètres de pores.

Les équations de KOZENY et CARMAN et d'ADZUMI ont une expression commune traduite par l'équation générale suivante :

$$(36) \quad G = (X\bar{p} + Y) \frac{\Delta p}{\Delta L}$$

Le coefficient angulaire "X" et l'ordonnée à l'origine "Y" ont des valeurs qui dépendent des lois utilisées.

Pour l'équation d'ADZUMI (réf. 35) adaptée au modèle des faisceaux de capillaires nous avons :

$$(37) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_1 = \frac{1}{k_0 q} \frac{N\pi d^4}{128\eta RT} \\ Y_1 = \frac{N\pi}{12} \frac{\sqrt{v}}{RT} \delta d^3 \end{array} \right.$$

Pour l'équation de KOZENY et CARMAN (réf. 24) adaptée aux modèles des empilements de particules nous avons :

$$(38) \quad \begin{cases} X_2 = \frac{F_1}{k(\epsilon) k_{Oq} S_o^2 n RT} \\ Y_2 = \frac{4}{3} \frac{\delta}{k_{Oq}} \frac{F_2 \sqrt{v}}{S_o RT} \end{cases}$$

PRESENT et BETHUNE (28) proposent d'écrire l'équation n° 36 sous la forme :

$$(39) \quad G = Y \left[\frac{X}{Y} \bar{p} + 1 \right] \frac{\Delta p}{\Delta L}$$

Ils remarquent également que le rapport $\frac{X}{Y} \cdot \bar{p}$ est caractéristique. D'après les relations n° 37 nous avons en effet pour les valeurs X et Y de l'équation d'ADZUMI :

$$(40) \quad \frac{X_1}{Y_1} \bar{p} = \frac{3 \text{ cm}}{32\delta} \frac{\bar{p}}{n \sqrt{v}}$$

or d'après la théorie cinétique des gaz le rapport :

$$(41) \quad \frac{\bar{p}}{n \sqrt{v}} \text{ est égal à } \frac{\pi}{4 \lambda_m}$$

puisque

$$(42) \quad \begin{cases} p = nkT \\ \eta = \frac{1}{2} n \cdot \lambda_m \cdot \bar{v} \cdot m \\ \sqrt{v} = \sqrt{\frac{8 kT}{\pi m}} \end{cases}$$

La relation n° 40 qui s'écrit :

$$(43) \quad \frac{X_1}{Y_1} \bar{p} = \frac{3\pi}{128\delta} \frac{dm}{\lambda_m}$$

fait apparaître un rapport fondamental, celui du diamètre moyen de pores au libre parcours moyen des molécules.

D'après la relation n° 43 nous avons :

$$(44) \quad d = \frac{64}{3\pi} \cdot 2 \delta_1 \lambda_m \frac{X_1}{Y_1} p_m$$

En appliquant le mode de calcul de PRESENT et BETHUNE à l'équation de KOZENY et CARMAN, on obtient d'après les relations n° 38 :

$$(45) \quad \frac{X_2}{Y_2} \bar{p} = \frac{1}{kZ} \frac{3}{4} \frac{\epsilon}{S_o (1 - \epsilon)} \frac{\bar{p}}{\eta \bar{V}}$$

$$\text{avec } \begin{cases} k = k(\epsilon) k_o q \\ Z = \frac{\delta}{k_o q} \end{cases}$$

Sachant que :

$$\frac{\bar{p}}{\eta \bar{V}} = \frac{\pi}{4 \lambda_m}, \text{ l'équation n° 45 s'écrit :}$$

$$(46) \quad \frac{X_2}{Y_2} \bar{p} = \frac{1}{kZ} \frac{3\pi}{16} \frac{\epsilon}{S_o (1 - \epsilon)} \frac{1}{\lambda_m}$$

Comme $d = 4 m = \frac{4}{S_o (1 - \epsilon)}$ on calcule :

$$(47) \quad \frac{X_2}{Y_2} \bar{p} = \frac{1}{kZ} \frac{3\pi}{64} \frac{d_m}{\lambda_m}$$

D'où :

$$(48) \quad d = \frac{64}{3\pi} kZ \lambda_m \frac{X_2}{Y_2} \bar{p}$$

b) Valeurs calculées des diamètres de grains.

Ces valeurs ne peuvent être déterminées que si les empilements de grains sont uniformes. Dans ce cas, un calcul simple des rayons de courbures nous permet de relier le diamètre moyen des pores à celui des grains et d'écrire :

$$(49) \quad \phi \approx 3d$$

c) Valeurs des surfaces calculées.

L'équation n° 34 de KOZENY et CARMAN permet le calcul des surfaces d'écoulement. Celles-ci dépendent des régimes d'écoulement. Il convient donc de faire la distinction entre :

La surface d'écoulement laminaire.

$$(50) \quad S_L = \frac{1}{\sqrt{\eta RT}} \sqrt{\frac{F_1}{x_2 k}}$$

La Surface d'écoulement moléculaire.

$$(51) \quad S_M = \frac{4}{3} Z \frac{F_2}{Y_2} \frac{\sqrt{N}}{RT}$$

La surface totale disponible. S_r qui est la surface massique déterminée par les méthodes d'adsorption.

3) Comparaison entre les équations d'ADZUMI et de KOZENY et CARMAN.

Nous remarquons que les relations n° 44 et 48 sont identiques si nous posons :

$$(52) \quad 2 \delta_1 = kZ$$

En effet, les rapports, $\frac{x_1}{y_1}$, $\frac{x_2}{y_2}$ ont des valeurs communes :

ce sont celles établies à partir du relevé expérimental de la perméabilité.

Par suite, les valeurs des diamètres calculées à partir des équations correspondantes ne diffèrent l'une de l'autre que par les valeurs empiriques attribuées aux coefficients numériques relatifs à la texture et à la structure des milieux poreux. (k_0 , q , δ).

Nous remarquons que la relation n° 52 est approximativement vérifiée si nous admettons pour de nombreuses applications de la théorie classique que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta = 1 \\ k = 5 \\ Z = 0,45 \end{array} \right. \quad \text{d'où } kZ = 2,25$$

TABEAU N° II

<u>- FORMULAIRE THEORIQUE -</u>	<u>Référence</u> <u>N°</u> <u>Equation</u>
1) <u>Loi de Darcy :</u>	
$U = B_1 \frac{\Delta p}{L} \quad B_1 = \frac{B_0}{\eta}$	(9)
Si "U" est exprimé en moles/sec	
$G = B \frac{\Delta p}{L} \quad \text{ou} \quad G = K \frac{\Delta C}{L}$	(14) (17)
avec :	
$B = B_1 \frac{P}{RT} \quad \text{et} \quad K = B_1 P = BRT$	(15) (18)
Le coefficient de diffusion D est égal à $D = \frac{K}{\epsilon}$	(24)
2) <u>Ecoulement suivant les régimes normaux :</u>	
$G = (X\bar{p} + Y) \frac{\Delta p}{L}$	(36)
Equation <u>d'Adzumi</u> :	
$\left\{ \begin{array}{l} X = X_1 = \frac{1}{k_0 q} \frac{N\pi d^4}{128\eta RT} \\ Y = Y_1 = \frac{N\pi}{12} \frac{\sqrt{\delta}}{RT} \delta d^3 \end{array} \right.$	(37)
Equation <u>de Kozeny et Carman</u> :	
$\left\{ \begin{array}{l} X = X_2 = \frac{F_1}{k(\epsilon) k_0 q S_0^2 \eta RT} \\ Y = Y_2 = \frac{4}{3} \frac{\delta}{k_0 q} \frac{F_2 \sqrt{\delta}}{S_0 RT} \end{array} \right.$	(38)

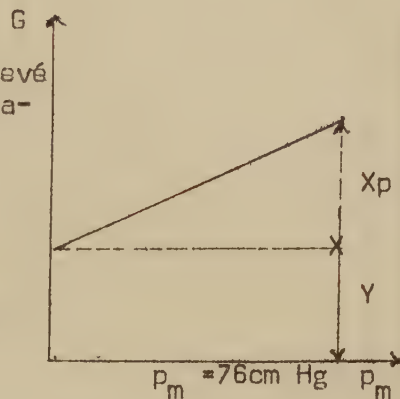
Suite TABLEAU II

- FORMULAIRE PRATIQUE -

Le Formulaire ci-après suppose le relevé expérimental de la courbe de perméabilité :

$$G = (X\bar{p} + Y) \frac{\Delta p}{L}$$

$$G = Y \left(\frac{X}{Y} \bar{p} + 1 \right) \frac{\Delta p}{L}$$



1) Valeurs des diamètres calculées :

a) Equation d'Adzumi :

$$d = \frac{128}{3\pi} \delta_1 \lambda_m \frac{X_1}{Y_1} \bar{p} = 0,866 \frac{G_{76} - G_o}{G_o} \quad (44)$$

b) Equation de Kozeny et Carman :

$$d = \frac{64}{3\pi} kZ \lambda_m \frac{X_2}{Y_2} \bar{p} = 0,998 \frac{G_{76} - G_o}{G_o} \quad (48)$$

2) Valeurs des surfaces calculées :

a) Surface d'écoulement laminaire :

$$S_L = \frac{1}{Y \eta RT} \sqrt{\frac{F_1}{X_2 k}} = 2,04 \sqrt{\frac{F_1}{X_2 k}} \quad (50)$$

b) Surface d'écoulement moléculaire :

$$S_M = \frac{4}{3} Z \frac{F_2}{Y_2} \frac{\sqrt{V}}{RT} = 34,3 Z \frac{F_2}{Y} \quad (51)$$

Nota : Les valeurs numériques sont calculées en considérant l'azote comme gaz d'écoulement.

Référence
N°
Equation

- C H A P I T R E I I -

Ce chapitre a pour objet de présenter les méthodes et les moyens de mesure que nous avons utilisés dans cette étude.

Nous distinguons les techniques servant à la détermination des données texturales d'un milieu poreux de celles qui permettent la mesure des très faibles perméabilités.

A - METHODE DE MESURE DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES D'UN MILIEU POREUX -

P. LEGOFF (29) effectue le classement des techniques d'étude de la texture des milieux poreux ou dispersés en fonction des valeurs décroissantes des diamètres de grains et de pores. Parmi toutes les techniques proposées, nous avons effectué un choix qui, en tenant compte des caractéristiques à mesurer, nous a permis d'obtenir par la confrontation des résultats, le maximum de renseignements sur la texture d'un milieu poreux. Les motifs de notre choix seront exposés au chap. III.

Les techniques que nous avons employées sont les suivantes :

I - MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE DES POUDRES - CALCUL DE LA POROSITE TOTALE -

C'est la méthode picnométrique que nous avons utilisée pour la détermination des masses volumiques (30). L'immersion de la poudre est effectuée sous vide avec le dispositif de MONDANGE (31).

C'est à partir des valeurs de " w " que nous avons calculé les volumes vrais occupés par les parties solides d'un milieu poreux :

$$(1) \quad V_v = \frac{P}{w}$$

P : Poids.

et la porosité totale ϵ_t .

$$\epsilon_t = \frac{V_A - V_v}{V_A}$$

(Formule n° 1 - Chap. I).

V_A : le volume apparent de l'échantillon poreux. Ce volume est évalué, les cotes géométriques d'un échantillon ne peuvent être exactement mesurées.

II - OBSERVATION AU MICROSCOPE OPTIQUE OU ELECTRONIQUE -

III - MESURE DES DIMENSIONS DE GRAINS PAR LA METHODE DE SEDIMENTATION -

Cette méthode que nous avons utilisée, assimile le grain à une sphère de diamètre ϕ_2 possédant, soit la même surface apparente, soit la même résistance à l'avancement dans un fluide que le grain considéré (32). Cette hypothèse n'est acceptable que si le grain ne possède pas de dimensions privilégiées décelées par l'observation microscopique. La balance MARTIN (33), en mesurant la variation dans le temps de la densité d'une suspension de la poudre analysée dans un liquide (eau ou alcool), permet d'estimer les limites de la répartition des dimensions des diamètres de grains et de déterminer leur valeur moyenne ϕ_m .

IV - MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE B E T (34) ET RELEVÉ DES HYSTERESIS D'ADSORPTION SUIVANT LES METHODES PROPOSEES PAR : CRANSTON et INKLEY (36)

V - MESURE AU POROSIMETRE A MERCURE -

Cette technique de mesure est basée sur la loi de JURIN (35) qui relie, la pression "p" d'entrée du mercure dans un capillaire et le rayon "r" de ce capillaire, à la tension superficielle σ et à l'angle de mouillage θ .

(2)

$$p.r = 2 \sigma \cos \theta$$

Les valeurs de la tension superficielle et de l'angle de mouillage varient avec la nature des parties solides des milieux poreux analysés.

Les modalités de la mesure proprement dites consistent à effectuer (fig. 9).

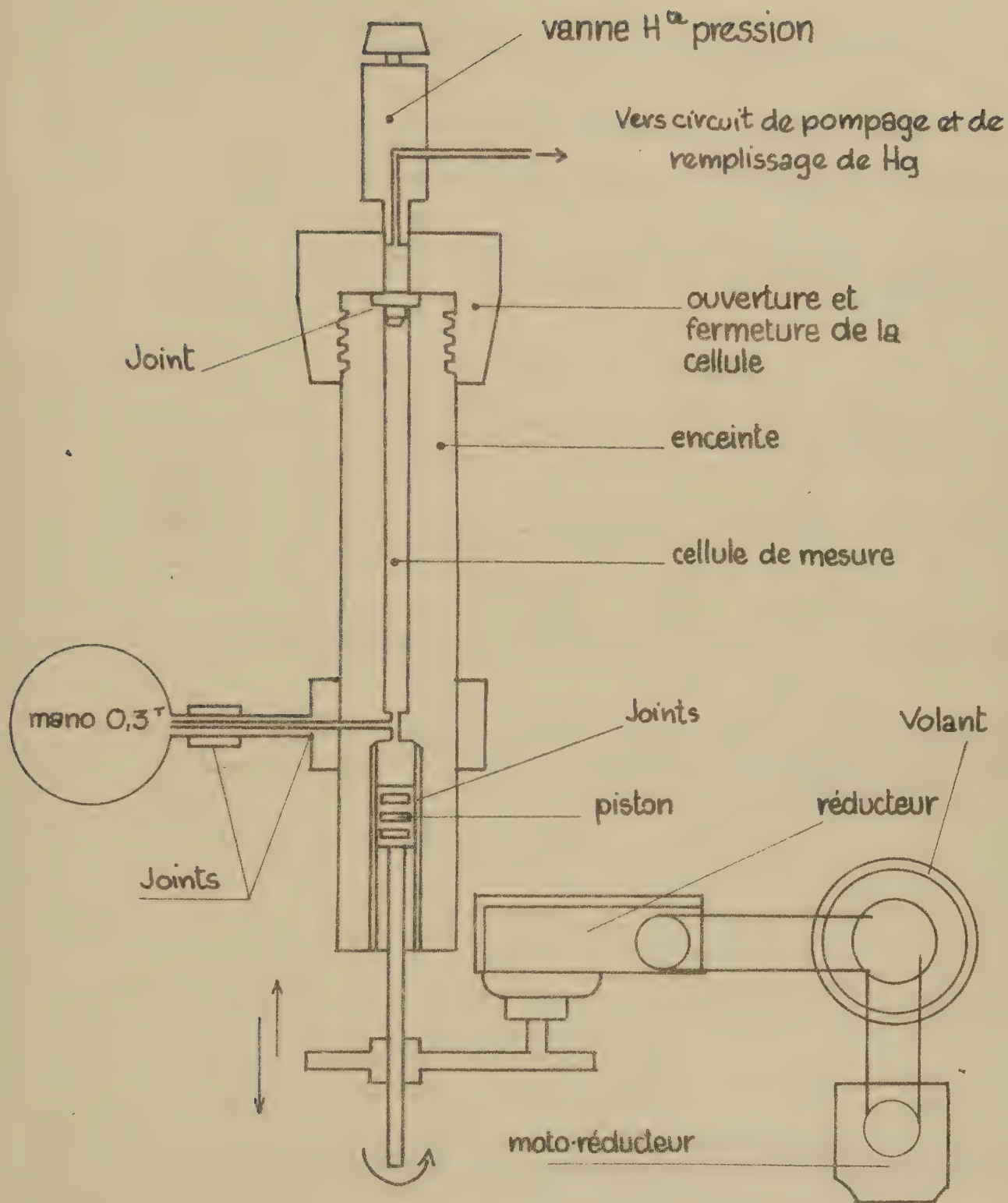


fig.9

- Le dégazage de la chambre et de l'échantillon qui s'y trouve placé.
- Le remplissage au mercure de la chambre.
- L'isolement de la chambre par fermeture de la vanne haute pression.
- La compression de mercure par l'intermédiaire d'un piston dont les déplacements sont enregistrés. Les variations de volume de la chambre sont toujours connues.

L'interprétation de la mesure nécessite :

a) Le relevé des valeurs cumulatives et différentielles des variations de volume de la chambre en fonction des pressions croissantes ou des rayons décroissants.

b) Le relevé des mêmes valeurs effectué sans l'échantillon poreux. Les courbes obtenues doivent être reproductibles si les déformations dues au porosimètre sont réversibles.

La différence des ordonnées entre les valeurs relevées en "a" et "b" donne les courbes cumulatives et différentielles des volumes injectés.

Ces courbes sont représentées sur la (fig. 10). La courbe (I) donne, lorsque le palier de saturation est atteint (partie horizontale de la courbe) la valeur du volume "v" des pores correspondant à une microporosité. Cette valeur de "v" permet le calcul de la porosité (Tableau n° I chap. I).

La courbe (II) est dérivée de (I) :

$$(3) \quad \frac{dv}{dr} = f(r)$$

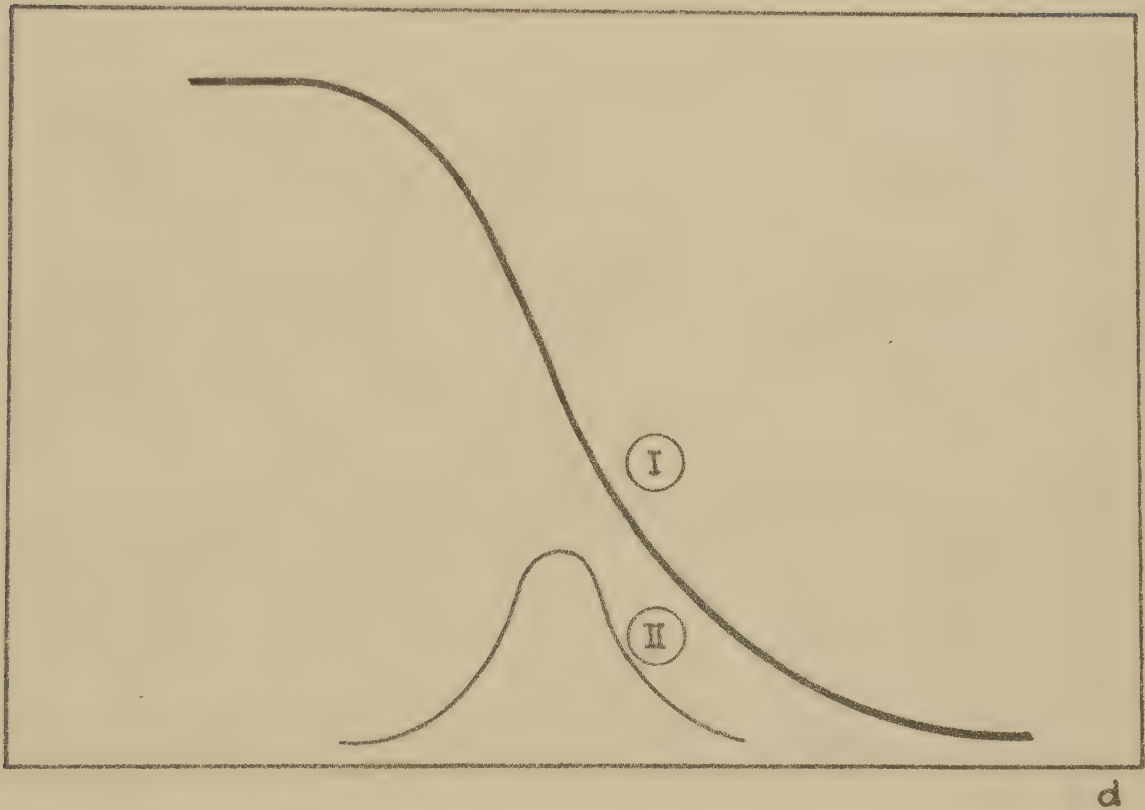
Cette courbe est homologue de la courbe :

$$(4) \quad \frac{dn}{dr} = f(r)$$

si le milieu poreux analysé ne subit aucune transformation à la suite des effets de la compression isostatique qu'il supporte au cours de l'analyse porosimétrique.

courbe "type" de porosimétrie

volumes
injectés



- ① courbe cumulative :
valeur totale des volumes injectés en fonction
des valeurs de diamètre .
- ② courbe différentielle
valeur des volumes injectés pour chaque
valeur de diamètre .

fig 10

B - TECHNIQUE DE MESURE DE LA PERMEABILITE D'ECHANTILLON POREUX -

I - PRINCIPE DE L'APPAREIL DE MESURE QUE NOUS AVONS UTILISE DANS CETTE ETUDE -

Nous rappelons au préalable que la perméamétrie a pour but de déterminer la perméabilité d'un milieu poreux en mesurant la vitesse apparente " U_A " d'un flux gazeux à travers un échantillon poreux et que l'unité de perméabilité est conventionnelle, elle reflète les conditions de mesure et s'exprime en :

nombre de moles	unité de temps : la seconde	unité d'aire de section droite en cm^2	unité de perte de charge en cm de mercure	unité d'épaisseur d'échantillon en cm
-----------------	-----------------------------	---	---	---------------------------------------

Le principe de notre appareil consiste à traduire l'écoulement en régime permanent d'un gaz à travers un échantillon poreux par l'écoulement correspondant d'un liquide dans une burette graduée. Cette matérialisation de l'écoulement gazeux permet, en mesurant par unité de temps les volumes injectés dans la burette, d'exprimer directement la perméabilité d'un échantillon poreux sous une pression moyenne donnée.

Le dispositif que nous avons mis au point et les modalités de manoeuvres correspondantes sont décrits ci-après.

II - DESCRIPTION TECHNIQUE DE L'APPAREIL - MODALITES DE MESURE -

I) Description technique.

La figure n° 11 représente notre appareil de mesure :

Ce dernier se subdivise essentiellement en deux parties distinctes :

- La partie en amont de l'échantillon E comporte les volumes V_1 , V_2 et v_1 .

- La partie en aval de l'échantillon E groupe les volumes V_3 , V_4 et un piège P_1 en communication avec les volumes précédents par la vanne C_{10} et avec le groupe de pompage par la vanne C_{11} .

Appareil de mesure

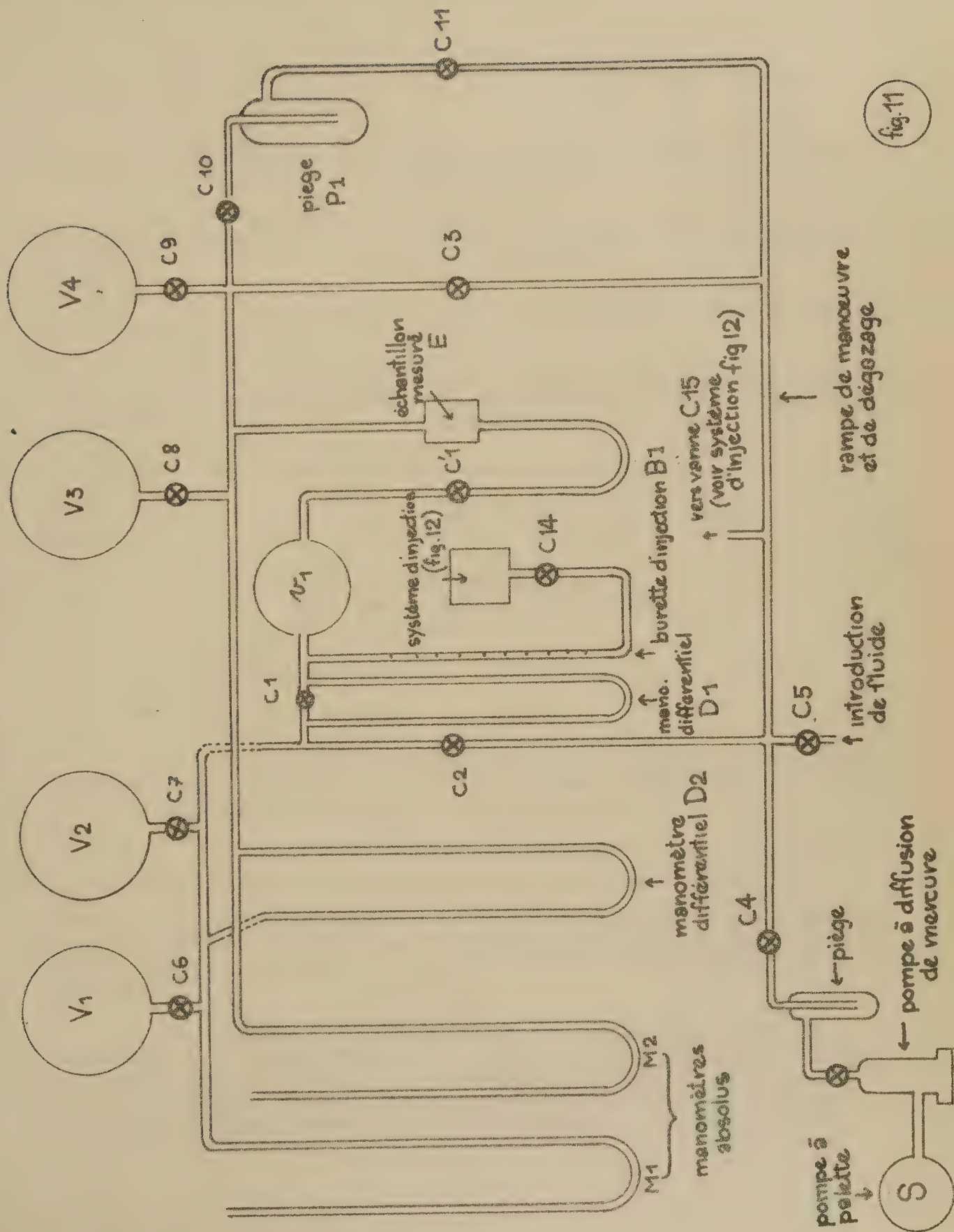


fig. 11

Chaque volume peut être isolé par l'intermédiaire des vannes C_6 , C_7 , C_1 , C_1' , C_8 et C_9 .

Un système d'injection (Fig. n° 12) placé en amont de l'échantillon est constitué par les éléments suivants :

- Une rampe qui comporte deux vannes : vanne C_{15} en relation avec le groupe de pompage et vanne C_{16} en relation avec la pression ambiante.

- Une réserve de mercure "R" qui communique avec la burette d'injection B_1 par la vanne de débit C_{14} .

Une rampe de manoeuvre permet d'effectuer les dégazages et les désorptions. Elle assure également l'introduction et la mise en place des gaz utilisés dans les mesures. Elle comporte :

- La vanne C_5 d'introduction des fluides de mesure.

- La vanne C_4 d'isolement d'un groupe de pompage constitué par :

- un piège à azote liquide
- une pompe à diffusion de mercure
- une pompe à palette.

2) Modalités de mesure :

Les modalités de mesure consistent :

- a) A assurer un régime d'écoulement à travers l'échantillon poreux en créant une surpression dans les volumes en amont ou une dépression dans les volumes en aval de l'échantillon mesuré.

- b) A isoler le volume " v_1 " des volumes V_1 et V_2 par la fermeture de la vanne C_1 . La pression amont p_1 dans le volume v_1 est maintenue à sa valeur d'origine par l'injection de mercure dans la burette B_1 . Cette injection est réglée manuellement par la vanne de débit C_{14} . Elle peut aussi être asservie à un dispositif de commande (Voir paragraphe III ci-après).

Quelle que soit la nature du système d'injection, ce dernier est préparé avant chaque mesure. Les vannes C_{15} et C_{16} permettent d'amener la pression dans la réserve "R" à une valeur supérieure à celle de la pression de mesure. Les mêmes vannes permettent d'adapter les pressions pour assurer en fin de mesure la remontée du mercure dans la réserve R.

Système d'injection

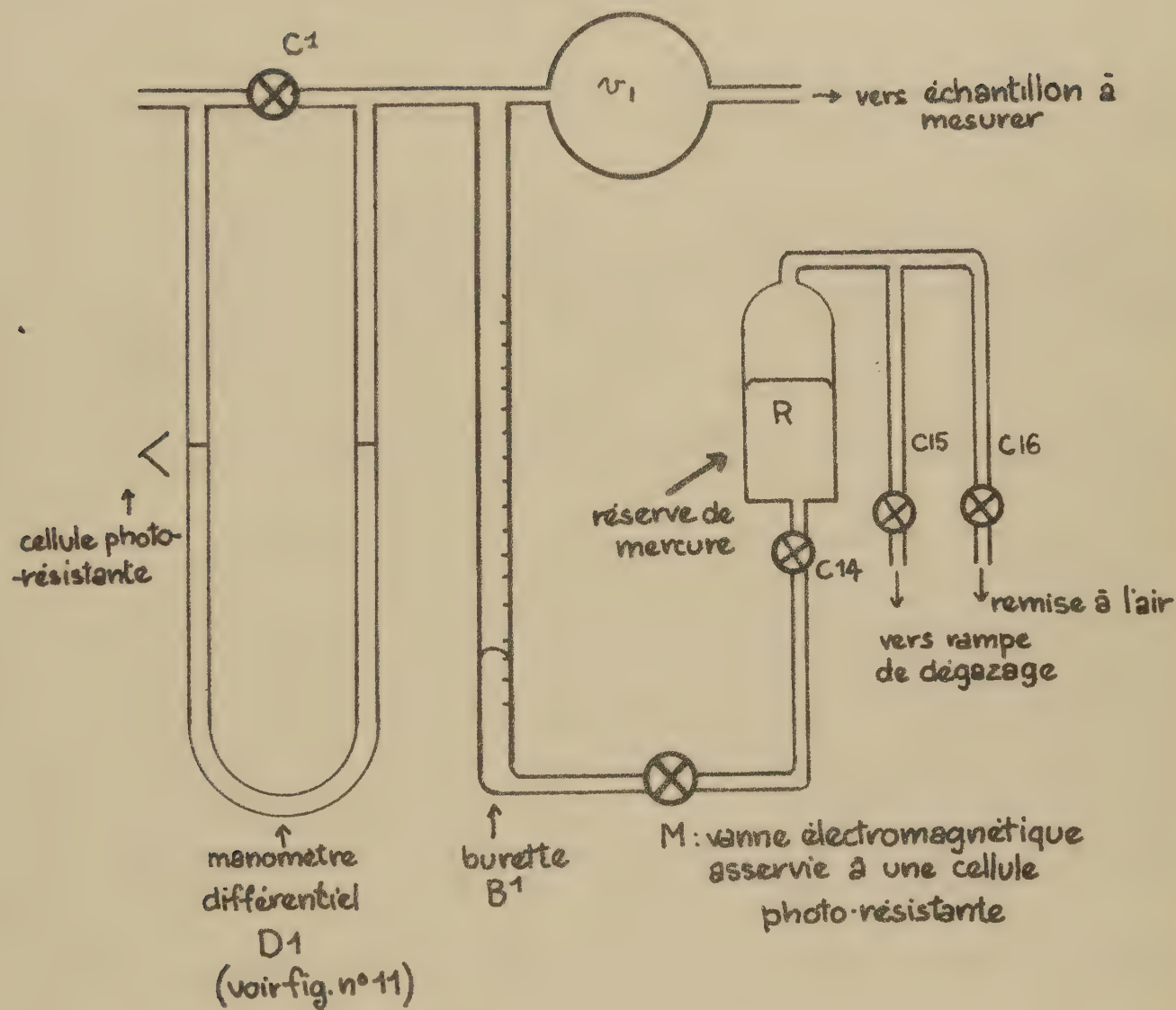


fig.12

III - ETUDE CRITIQUE DES METHODES DE MESURE UTILISEES - CARACTERISTIQUES DE L'APPAREIL -

Les modalités de mesure, ci-dessus décrites, sont subdivisées en deux parties. Elles correspondent pourtant à trois phases distinctes dans la mesure.

Nous reprenons ci-après l'étude de chacune de ces phases qui permettent, si l'on arrête au niveau de chacune d'elles les modalités de manœuvre, d'utiliser des méthodes de mesure différentes. Nous analysons ces méthodes et déterminons les caractéristiques que nous avons données à notre appareil de manière à ce que notre méthode de mesure puisse donner les meilleurs résultats.

1) Création d'un régime d'écoulement permanent entre l'amont et l'aval de l'échantillon analysé.

Lorsque nous créons un régime d'écoulement entre l'amont et l'aval de l'échantillon, notre appareil devient conforme à celui défini par WICKE (44). L'utilisation que nous en faisons en est toutefois différente. Notre but n'est pas d'exprimer une perméabilité mais d'établir les meilleures conditions d'un régime d'écoulement aussi proche que possible du régime permanent. A cet effet, nous nous sommes attachés à établir d'après le principe de l'appareil défini par WICKE (fig. n° 13) la relation existant entre la perméabilité mesurée et les valeurs des volumes situés à l'amont ou à l'aval de l'échantillon poreux. Les calculs que nous avons effectués expriment les variations de la perte de charge en fonction de la perméabilité d'un échantillon et des valeurs supposées égales des volumes à l'amont et à l'aval de cet échantillon. Ces calculs établissent également la formule permettant l'expression de la perméabilité.

Considérons l'écoulement d'un gaz à travers un échantillon entre le volume V_1 à l'amont et le volume V_2 à l'aval.

Dans l'état initial, nous avons, lorsqu'une perte de charge est créée entre les volume V_1 et V_2 , les relations suivantes :

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} P_1 V_1 = n_1 RT \\ P_2 V_2 = n_2 RT \\ P_1 = P_2 + \Delta P_0 \end{array} \right.$$

Principe de l'appareil de Wicke

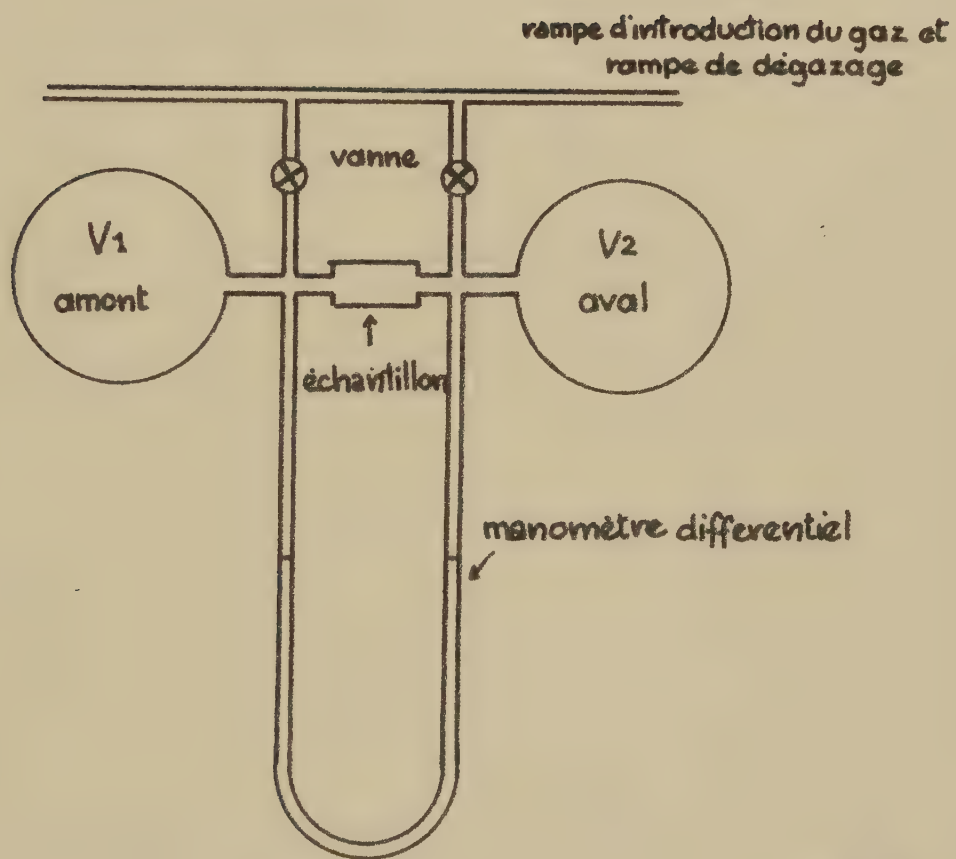


fig.13

A un instant "t" de l'écoulement, le flux entrant dans l'échantillon est égal à :

$$(6) \quad \frac{dn_1}{dt} = + \frac{V_1}{RT} \frac{d}{dt} P_1$$

La quantité de flux sortant de l'échantillon et entrant dans le volume V_2 est égale à :

$$(7) \quad \frac{dn_2}{dt} = - \frac{V_2}{RT} \frac{d}{dt} P_2$$

Nous admettons que le flux entrant dans un échantillon est positif et que le flux sortant est négatif.

Les relations (6) et (7) s'écrivent en tenant compte de la relation (5).

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_1}{dt} = + \frac{V_1}{RT} \frac{d}{dt} P_2 + \frac{V_1}{RT} \frac{d}{dt} \Delta P_0 \\ \frac{dn_2}{dt} = - \frac{V_2}{RT} \frac{d}{dt} P_2 \end{array} \right.$$

à un instant t, le flux entrant est égal au flux sortant. En additionnant les relations (8), nous avons si $V_1 = V_2$

$$(9) \quad 2 \frac{dn}{dt} = + \frac{V_1}{RT} \frac{d}{dt} \Delta P_0$$

$$\text{or } \frac{dn}{dt} = G. \Delta P$$

Par suite :

$$(10) \quad G \, dt = \frac{V_1}{2 \, RT} \frac{d(\Delta P)}{\Delta P}$$

La résolution de l'équation (8) donne :

$$(11) \quad G = \frac{V_1}{2 \, RT} \frac{1}{\Delta t} \operatorname{Log} \frac{\Delta P_0}{\Delta P_1}$$

et

$$(12) \quad \Delta P = \Delta P_0 \exp \left[- \frac{2 \, RT}{V_1} G \right] \Delta t$$

La relation n° 11 donne la perméabilité d'un échantillon poreux. La relation n° 12 exprime la loi des variations de la perte de charge ΔP entre l'amont et l'aval de l'échantillon en fonction :

- de la perte de charge ΔP_0 créée au début de la mesure.
- de la perméabilité de l'échantillon.
- de la valeur des volumes placés à l'amont ou à l'aval.

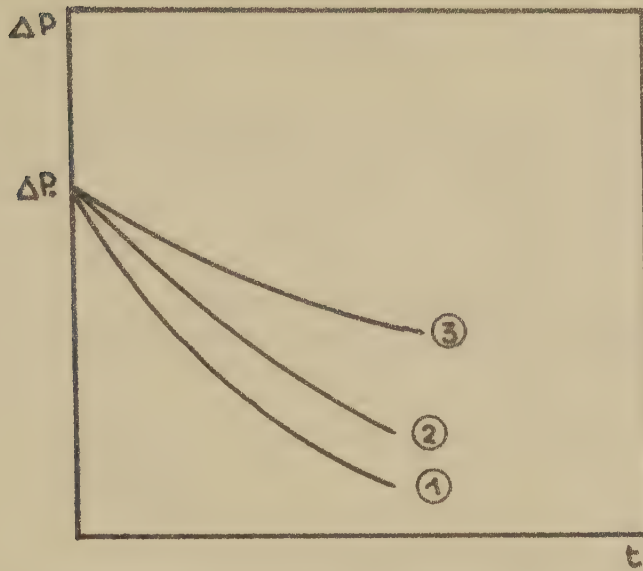
Discussion des relations 11 et 12.

La relation n° 12 montre que le régime d'écoulement tend à être un régime permanent stable si les valeurs du rapport G/V_1 sont faibles. La figure n° 16/1 donne les variations de la perte de charge Δp en fonction du temps pour des valeurs décroissantes du rapport G/V_1 ou des valeurs de V_1 croissantes.

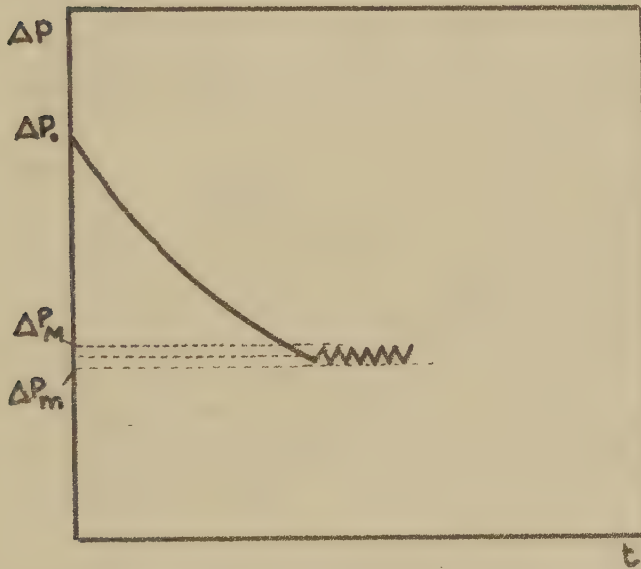
Nous avons observé expérimentalement que pour des valeurs de volumes telles que :

$$V_1 = V_2 = 12,5 \text{ litres}$$

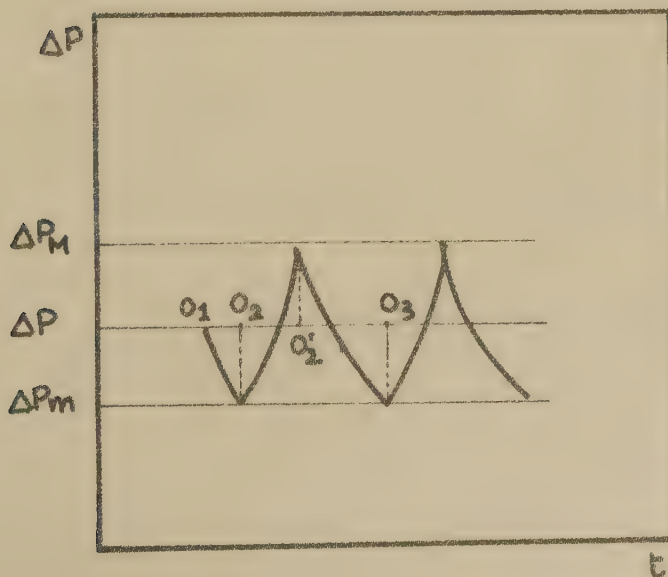
Variations de la perte de charge en cours de mesure



① Variations de la perte de charge en fonction du temps pour des valeurs décroissantes du rapport $\frac{G}{V}$ (de ① à ③)



② Variations de la perte de charge en fonction du temps pendant toute la durée de la mesure



③ Variations de la perte de charge pendant la mesure

Les régimes d'écoulement sont permanents si les perméabilités globales sont inférieures à la limite définie par l'inégalité ci-après :

$$G_t \leq 50$$

Nous appelons perméabilité globale d'un échantillon " G_t " le produit de la perméabilité de cet échantillon par l'aire exprimée en cm^2 de la section droite de cet échantillon.

Dans ces conditions, la variation de la perte de charge pendant une durée de 90 secondes, reste inférieure au 1/10 de millimètre de mercure.

La relation n° 11 permet, théoriquement, le calcul de la perméabilité en fonction des variations de la perte de charge ΔP . Dans la pratique, ce calcul ne peut être effectué car, pour des perméabilités inférieures à 50 unités, il ne nous a pas été possible de mettre au point un manomètre différentiel susceptible d'enregistrer des variations de perte de charge de 1/10 de millimètre de mercure par minute.

Nous avons, à ce sujet, utilisé un manomètre au phtalate de butyle (densité = 1,041) et essayé l'adaptation d'un manomètre deux liquides. Sur ce dernier, les essais réalisés ne nous ont pas permis de trouver deux liquides non miscibles et de faibles tensions de vapeur. Le couple décaline-cyanoacétate d'éthyle offre un écart de densité intéressant (0,87 et 1,0648). Toutefois, les tensions de vapeur de ces deux liquides restent encore trop importantes (de l'ordre de millimètre de mercure). De plus, nous avons observé que l'usage d'un manomètre différentiel précis supposait une thermorégulation de tout l'appareil de mesure.

2) Création d'un régime transitoire d'écoulement entre le volume "v", isolé des volumes V_1 et V_2 , et les volumes en aval V_3 et V_4 .

Ce régime d'écoulement est évité dans les modalités de mesure ci-dessus décrites. En effet, l'injection du mercure dans la burette " B_1 " est effectuée dès la fermeture de la vanne C_1 . Il n'est toutefois pas possible d'empêcher l'apparition de ce régime d'écoulement dont l'élimination plus ou moins totale dépend de la qualité du système d'injection.

Nous étudions ce régime transitoire d'écoulement pour préciser les conditions qui limitent les perturbations qu'il introduit dans notre méthode de mesure.

Nous utilisons également la possibilité que nous offre ce régime d'exprimer la valeur d'une perméabilité.

- Etude du régime transitoire d'écoulement.

Lorsque le volume v_1 est isolé du volume V_1 , l'évolution de la perte de charge entre l'amont et l'aval de l'échantillon suit en fonction du temps une loi identique à celle établie ci-dessus (formule 11 et 12).

Si v_1 a une valeur infiniment petite devant la valeur des volumes V_1 ou V_2 , le système n° 8 précédemment établi s'écrit :

$$(13) \quad \frac{dn}{dt} = + \frac{v_1}{RT} \frac{d}{dt} (\Delta P)$$

La résolution de cette équation donne en posant : $\frac{dn}{dt} = G \cdot \Delta P$

$$(14) \quad G = \frac{v_1}{RT} \frac{1}{\Delta t} \text{Log} \frac{\Delta P_0}{\Delta P}$$

$$(15) \quad \Delta P_1 = \Delta P_0 \exp \left[- RT \frac{G}{v_1} \Delta t \right]$$

Discussion des relations 14 et 15.

La relation n° 15 est identique à la relation n° 12. La variation de la perte de charge ΔP en fonction du temps dépend de la valeur du rapport G/v . Expérimentalement, nous avons observé que pour $v = 0,7$ litre :

$$G \lesssim 50 \text{ unités}$$

la variation de la perte de charge ΔP (1 cm de phtalate de butyle ou 0,77 mm de mercure) en fonction d'un temps moyen de 5 secondes peut être facilement décelée. La relation n° 14 peut alors être appliquée au calcul de la perméabilité.

3) Mesure de la perméabilité par injection de mercure dans la burette B₁.

Suivant notre méthode, lorsque nous effectuons une injection dans la burette B₁, l'écoulement du gaz à travers l'échantillon poreux est maintenu constant en l'assujettissant à l'écoulement du mercure. SULLIVAN et HERTEL (37) ont décrit un appareil très simple dans lequel l'écoulement d'un liquide (huile siliconée) permettait de la même manière la mesure de la perméabilité à des pressions moyennes égales à la pression atmosphérique. Dans notre réalisation, nous nous sommes efforcés d'étendre les possibilités de l'appareil proposé par SULLIVAN et HERTEL à la mesure des perméabilités à toutes pressions moyennes.

Si Δv est le volume de liquide injecté pendant le temps Δt , la perméabilité sous la pression moyenne

$$\bar{p} = p_1 + \frac{\Delta p}{2}$$

et la perte de charge Δp est égale :

$$G = K \frac{1}{\Delta p} \frac{\Delta v}{\Delta t}$$

K : est une constante dépendant des unités.

Δv est ramené à sa valeur aux conditions normales de température et de pression.

La qualité de la mesure est intimement liée à celle des systèmes d'injection à qui nous demandons d'éviter le plus possible l'établissement du régime transitoire défini au paragraphe (III, 2) et de traduire aussi fidèlement que possible l'écoulement dans un échantillon poreux par l'injection correspondante de mercure.

Les systèmes d'injection que nous avons utilisés sont les suivants :

a) Injection à commande manuelle.

Observons (fig. 16/2) les variations de la perte de charge en fonction du temps pendant toute la durée de la mesure. La courbe n° 16/2 se subdivise en deux zones distinctes où sont indiquées les variations de la perte de charge Δp_0 en fonction des manoeuvres effectuées. La fig n° 16/3 relève plus précisément ces fluctuations. Sur cette courbe :

- La partie O_1O_2 correspond à l'établissement d'un régime transitoire avant l'injection du mercure et à partir de la valeur de la perte de charge ΔP au moment de la fermeture de la vanne C_1 .

- La partie $O_2O'_2$ représente la variation de la perte de charge de sa valeur minimum ΔP_m à sa valeur maximum ΔP_M pendant la durée de l'injection du mercure.

- La partie O'_2O_3 traduit l'évolution de la perte de charge entre la fin et le début de deux injections successives amenant la valeur de la perte de charge de son minimum à son maximum.

Les écarts maximum que nous avons acceptés entre la perte de charge minimum et maximum sont égaux au millimètre de mercure.

b) Injection asservie à un dispositif automatique.

Pour obtenir une meilleure précision dans nos résultats et pour simplifier les manipulations au moment des mesures, nous avons réalisé un dispositif automatique dans lequel c'est la variation du niveau du liquide manométrique, dans le manomètre différentiel D_1 , qui commande l'injection du mercure dans la burette.

Le dispositif utilisé est le suivant :

Ce système d'asservissement comporte un banc optique et un circuit électrique avec une cellule photo résistante.

Le banc optique est constitué par (fig. n° 17) :

1°) une source lumineuse.

2°) Une première lentille L_1 qui focalise les rayons lumineux en un point F. Les positions de la source et de la lentille sont calculées de manière à situer le point lumineux F à l'intérieur d'une des branches du manomètre différentiel D_1 le plus près possible, à 1 ou 2 mm au-dessus du niveau du liquide manométrique.

3°) Une 2ème lentille L_2 donne du point lumineux F une image F'. Les rayons incidents qui convergent vers F' sont interceptés par une cellule photo résistante.

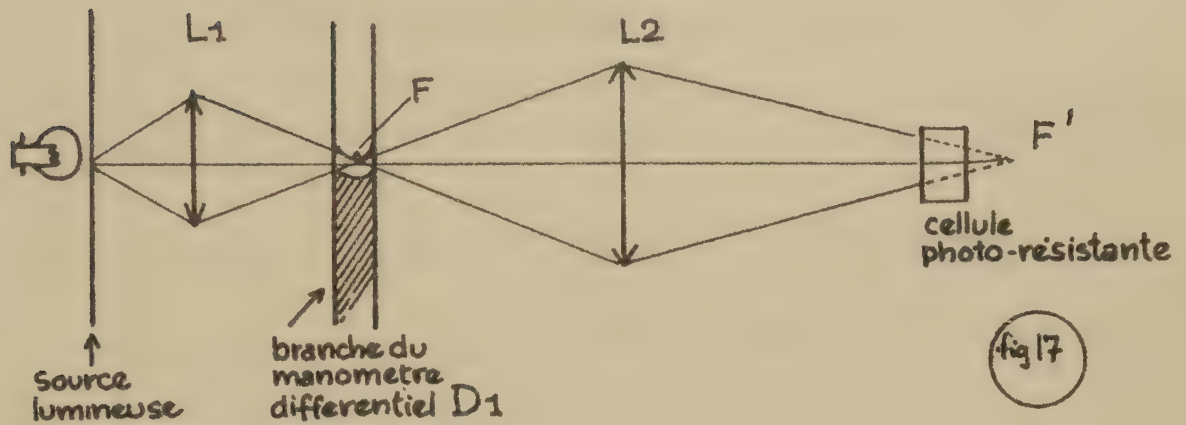
Le circuit électrique se subdivise en trois parties (fig. 18) :

1°) Le circuit d'alimentation de la source lumineuse (courant continu 6v).

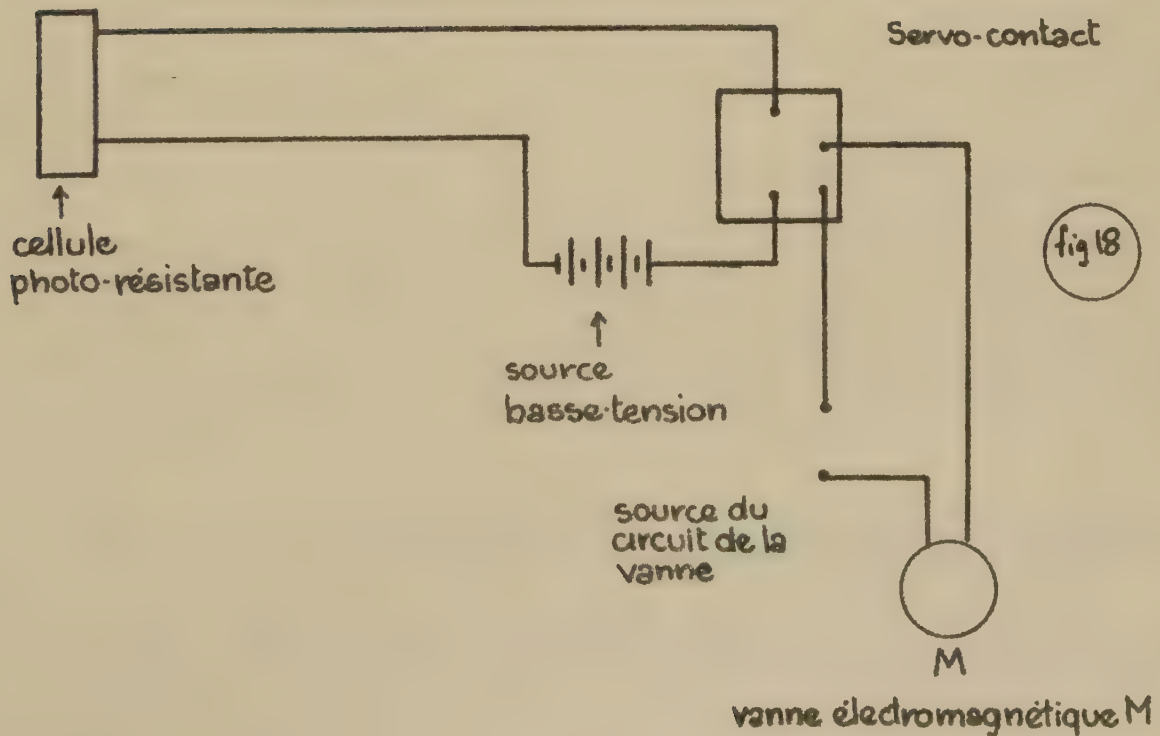
2°) Le circuit d'alimentation de la cellule photorésistante et du servo-contact. Ce circuit comporte une source d'alimentation en courant continu 6 v.

Asservissement de l'injection

1/ système optique



2/ schéma électrique



3°) Le circuit de commande de la vanne électromagnétique M. Ce circuit comporte le générateur de la vanne et le servo-contact.

Fonctionnement du système d'asservissement :

A partir du moment où la vanne C_1 est fermée, les opérations suivantes qui dépendent l'une de l'autre ont lieu dans l'ordre défini ci-après :

1°) Le liquide monte dans la colonne manométrique et vient masquer le point lumineux F.

2°) Le faisceau lumineux arrivant sur la cellule photo-résistante est intercepté.

3°) Le servo-contact ouvre le circuit de la vanne électromagnétique M. Une injection s'effectue dans la burette B_1 .

4°) Le liquide descend dans la branche du manomètre différentiel.

5°) Le point lumineux F réapparaît et la cellule photo-résistante est à nouveau éclairée.

6°) Le servo-contact ferme le circuit d'alimentation de la vanne électromagnétique M.

7°) Le liquide remonte dans la colonne manométrique et vient à nouveau masquer le point lumineux F.

Le cycle des opérations ci-dessus décrites recommence.

Le bon fonctionnement de ce système nécessite le prérèglage par la vanne de débit C_{14} . Il faut en effet éviter des injections trop rapides qui créent des perturbations importantes. Un réglage fin effectué pour chaque perméabilité mesurée permet d'obtenir une injection presque continue pour des variations de position du liquide comprise entre ± 1 mm ce qui correspond à des variations de perte de charge ± 1 mm de phtalate de butyle soit 1/10 de millimètre de mercure.

4) Méthode complémentaire de mesure - Etude de la diffusion moléculaire d'un mélange de gaz sous pression totale constante.

Cette méthode consiste à mesurer la perméabilité d'échantillon poreux à partir de deux gaz différents sous des pressions moyennes constantes.

L'un des gaz est introduit à l'état pur dans les volumes à l'amont de l'échantillon. L'autre gaz est dans les mêmes conditions de pression disposé dans les volumes à l'aval de l'échantillon.

La mesure consiste à mettre en communication l'amont et l'aval de l'échantillon pendant une durée définie (ouverture de la vanne C'₁).

Pendant la mesure, les gaz diffusent à travers l'échantillon de l'amont à l'aval et de l'aval à l'amont. Si l'un des gaz n'est pas condensable (hélium) alors que l'autre l'est (SO₂) à la température T₁ du piège P₁, le gaz condensable placé à l'amont de l'échantillon vient se condenser dans le piège P₁.

Par suite, pour une pression moyenne donnée et un intervalle de temps considéré, les volumes gazeux qui passent de l'amont à l'aval de l'échantillon sont ceux qui se condensent dans le piège P₁.

Cette méthode que nous avons utilisée sur notre appareil est d'une application difficile. Elle ne nous a pas donné de résultats reproductibles. Il nous est apparu nécessaire de définir un appareil spécialement conçu à l'usage de cette méthode.

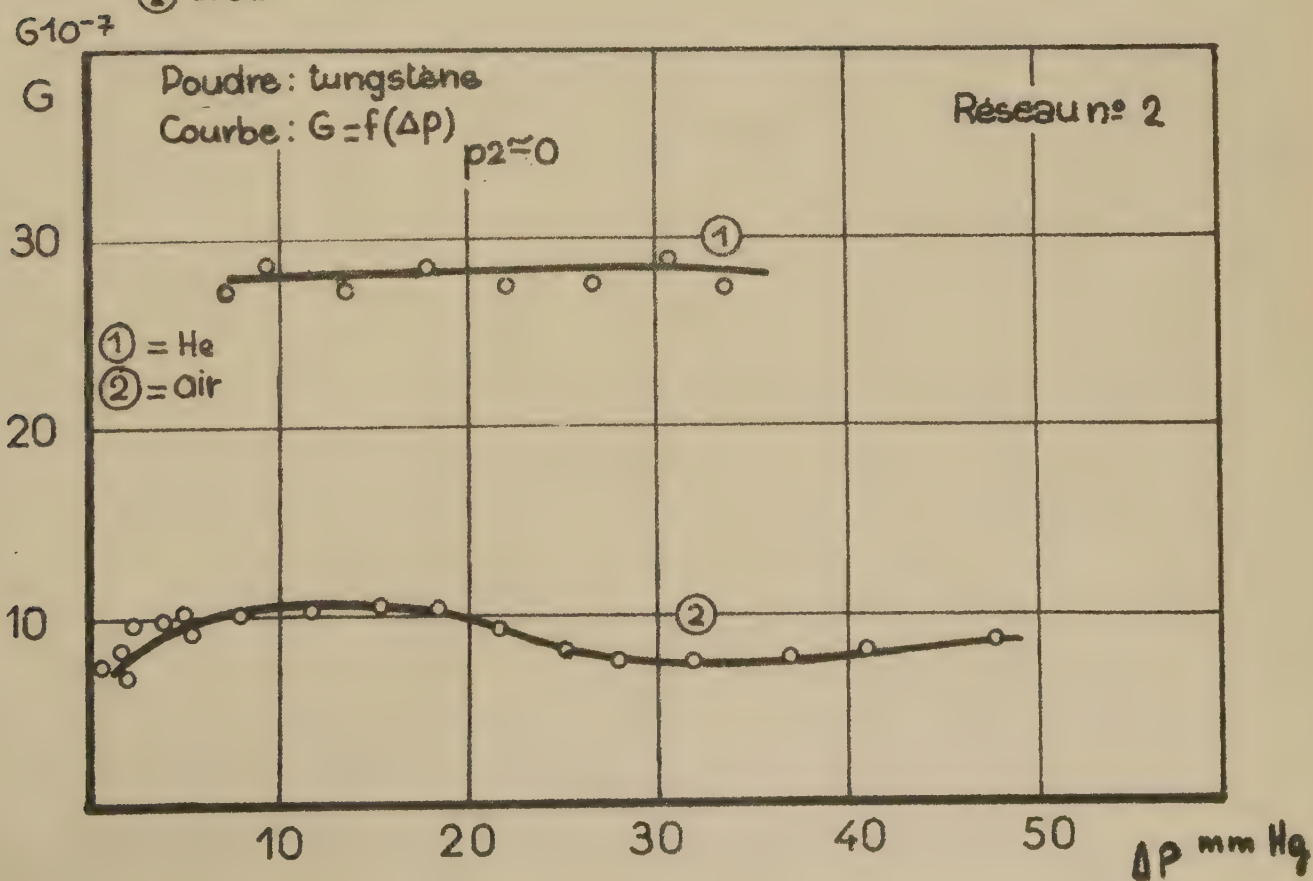
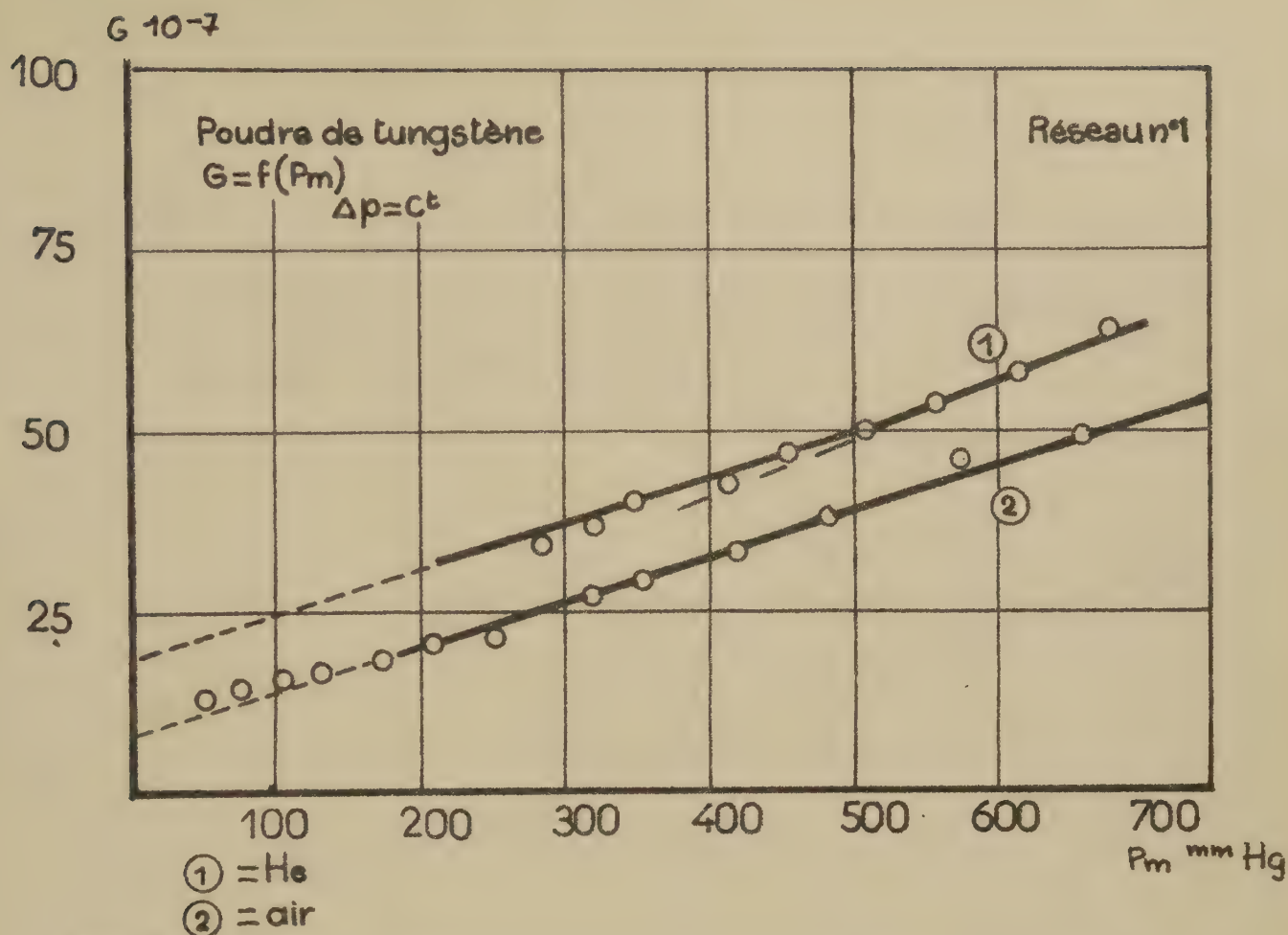
IV - RESULTATS OBTENUS - PRECISION DE CES MESURES -

La mise au point de notre appareil a été effectuée avec un échantillon constitué par une poudre de tungstène (diamètre de grains compris entre 1,8 et 2,1 μ). Les essais que nous avons réalisés avec les différentes méthodes de mesures précédemment analysées ont donné les résultats exprimés par les courbes n° 1 - 2 - 3.

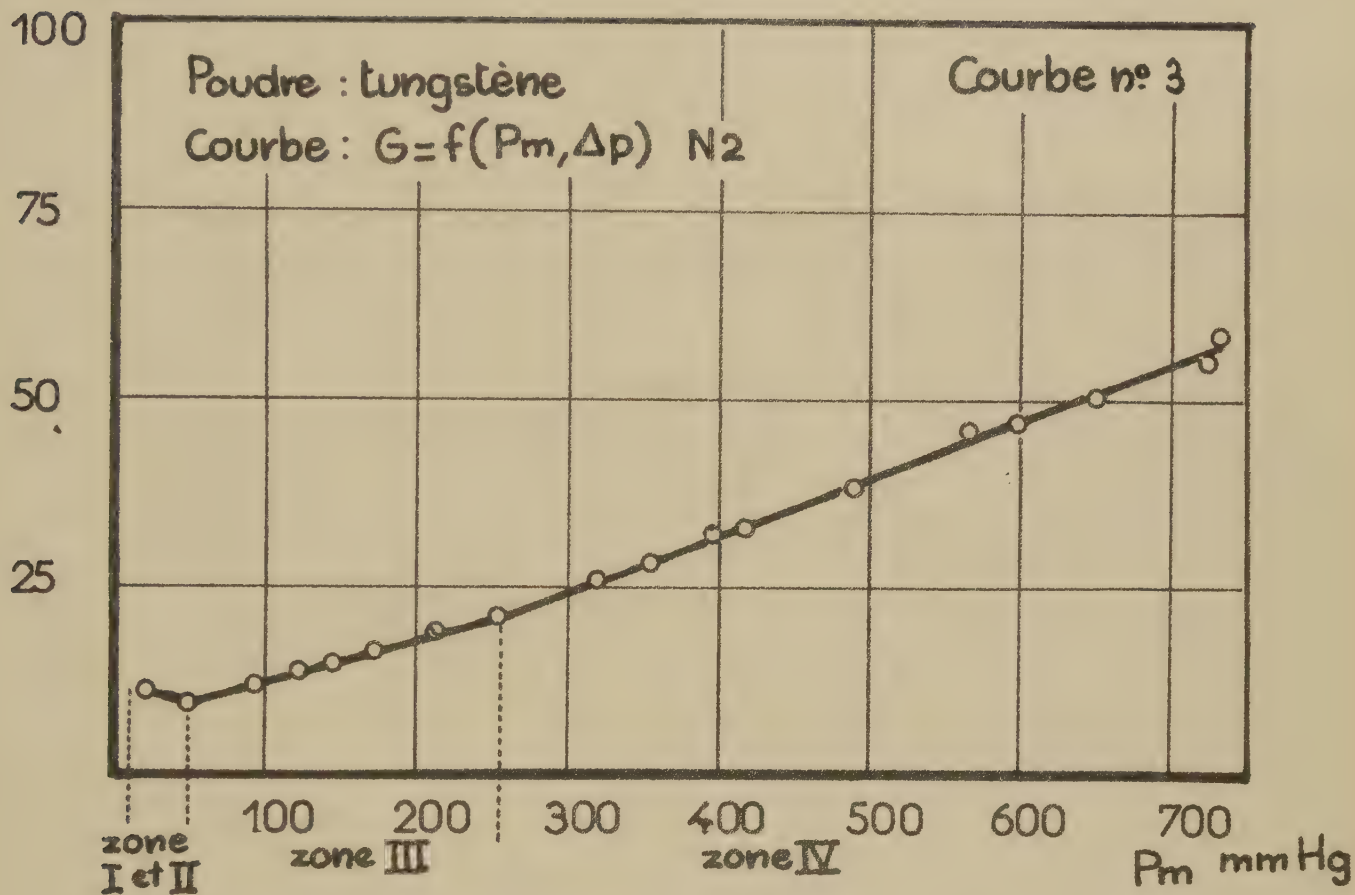
La courbe n° 1 traduit les résultats obtenus avec notre méthode de mesure d'injection de mercure. Elle se divise en trois zones distinctes en fonction des pressions moyennes.

- Pour P_m > 600 mm de Hg nous avons observé une dispersion des mesures telle que :

$$\frac{\Delta G}{G} \approx 5/100$$



G10-7



- Pour $100 < P_m < 600$ mm de Hg cette dispersion est de 2,5/100.

- Pour $P_m < 100$ mm de Hg la méthode devient imprécise.

En effet, en fonction des pressions moyennes décroissantes, les volumes injectés augmentent et la vitesse avec laquelle le mercure est injecté dans la burette B_1 atteint rapidement la limite supérieure de $4\text{cm}^3/\text{sec}$, soit $4\text{cm}/\text{sec}$ avec un volume unitaire de 1cm^3 par centimètre de longueur de burette.

Notre méthode de mesure est utilisable à toutes pressions moyennes. Il suffit simplement d'adapter le volume unitaire des burettes en fonction des perméabilités à mesurer sous des pressions moyennes définies. Les caractéristiques de la burette que nous avons utilisée sur notre appareil nous a permis d'effectuer des mesures uniquement pour des pressions moyennes comprises entre 100 et 600 mm de Hg.

La courbe n° 2 donne les résultats obtenus avec la méthode dérivée de celle de WICKE.

Cette courbe se divise également en trois parties :

- Pour des pertes de charge telles que :

$$\Delta P > 20 \text{ mm de Hg}$$

nous avons observé une dispersion maximum des résultats telle que :

$$\frac{\Delta G}{G} = 2/100$$

- Pour des pertes de charge telles que :

$$10 < \Delta P < 20$$

nous avons observé :

$$\frac{\Delta G}{G} \approx 4/100$$

- Pour des pertes de charge telles que :

$$\Delta P < 10 \text{ mm de Hg}$$

$$\frac{\Delta G}{G} \approx 10/100$$

La courbe n° 3 donne la courbe complète de perméabilité de la poudre de tungstène.

Nous remarquons sur cette courbe les recoupements des valeurs de perméabilité établies à partir de deux méthodes différentes.

La précision des résultats dépend essentiellement :

- Dans le cas général, de la valeur du régime d'écoulement permanent avant la mesure. Nous avons observé qu'il était nécessaire d'attendre pendant 90 secondes la bonne stabilisation de ce régime.

- Dans le cas de notre méthode d'injection, de la qualité du système d'injection et de son bon réglage, de la bonne adaptation de la capacité des burettes utilisées par rapport aux perméabilités mesurées et par rapport aux pressions moyennes de calcul de ces perméabilités.

La précision des mesures ne dépend pas de la durée de l'injection. La vitesse d'injection du mercure dans la burette doit être inférieure à 4 cm/sec.

- C H A P I T R E I I I - ---

Ce chapitre est consacré à la mesure des paramètres de texture des milieux poreux étudiés. Les valeurs correspondantes sont établies par la confrontation des renseignements et des résultats donnés par des techniques de mesure variées : mesure des densités, observation microscopique, granulométrie, mesure des surfaces massiques par la méthode B E T, mesure de la microporosité d'après la porosimétrie au mercure ou d'après le relevé de l'hystérésis d'adsorption de l'azote à - 196°C. (Voir chap. II).

Dans une première partie de ce chapitre, nous exposons la méthode que nous avons utilisée alors que dans la deuxième partie, nous indiquons, sous forme de tableaux commentés les résultats obtenus.

A - METHODE DE MESURE DES PARAMETRES CARACTERISTIQUES D'UN MILIEU POREUX -

La mesure des données texturales d'un milieu poreux consiste :

- A préciser le nombre et la nature des parties existant dans le milieu (grains microporeux, agglomérats, échantillon).
- A observer les formes des particules qui constituent les différentes parties.
- A déterminer les dimensions moyennes des pores et à établir les lois de distribution correspondantes.

L'ordre dans lequel nous effectuons nos mesures et nos observations est le suivant :

- Mesure et calcul de la porosité totale.
- Observation microscopique.
- Mesure des dimensions de grains par les méthodes de sédimentation.
- Mesure des surfaces massiques par la méthode B E T.
- Mesure de la microporosité des grains.

La comparaison des résultats des différentes mesures et le recouplement des observations effectuées donnent un faisceau de renseignements qui permet de caractériser un milieu poreux.

Le principe de l'interprétation que nous avons effectué est le suivant :

I - MESURE ET CALCUL DE LA POROSITE TOTALE -

La valeur de la porosité totale nous permet de faire les prévisions suivantes :

a) La porosité totale est supérieure à 0,86.

Nous avons observé au chap. I (p. 17 et 19) qu'un milieu poreux constitué en 3 parties (grains microporeux, agglomérats, échantillon) ne pouvait avoir une porosité totale supérieure à 0,86 si chacune des parties de ce milieu était assimilée au modèle des empilements de sphères.

Par suite, si la porosité totale " ϵ_t " est telle que :

$$\epsilon_t > 0,86$$

Le milieu poreux est vraisemblablement constitué de plusieurs parties qui ne peuvent toutes être assimilées au modèle des empilements de sphères.

b) La porosité totale est comprise dans les limites suivantes :

$$0,48 < \epsilon_t < 0,73$$

- le milieu poreux est susceptible d'être constitué de deux ou trois parties.

- les différentes parties du milieu poreux peuvent être assimilées au modèle des empilements de sphères.

c) La porosité totale est telle que :

$$\epsilon_t < 0,48$$

Le milieu poreux peut encore être constitué de deux ou trois parties dont chacune d'elles est susceptible d'être assimilée au modèle des empilements de sphères. Il est vraisemblable que le milieu considéré ne comporte qu'une seule partie correspondant à un empilement de grains non microporeux sans agglomérats.

II - OBSERVATION MICROSCOPIQUE -

L'observation effectuée au microscope optique ou au microscope électronique nous permet :

a) D'estimer la présence d'agglomérats dans le milieu poreux.

b) D'observer la forme des grains et de préciser la nature des modèles auxquels peuvent être assimilés un échantillon ou la partie de cet échantillon formé par les agglomérats.

c) De déterminer la valeur des dimensions moyennes ϕ_2 des grains et d'évaluer la limite de la répartition des dimensions de grains. Les valeurs de ϕ_2 permettent le calcul des dimensions " d_m " moyennes des pores intergranulaires. Le modèle retenu pour effectuer ce calcul est celui des empilements de sphères de diamètres égaux offrant une porosité maximum de 0,48. La figure n° 19 représente cet empilement. Un calcul simple effectué à partir des rayons de courbure montre que nous avons approximativement :

$$\phi_2 \approx 3 d_m$$

d) De calculer la surface massique d'après les formules proposées par P. LEGOFF. (Chap. I p.19).

$$(1) \quad a_g = \frac{6}{d_g}$$
$$S_A = \frac{6}{d_g} \omega_g$$

III - MESURE DES DIMENSIONS DE GRAINS PAR LA METHODE DE SEDIMENTATION -

L'observation microscopique ne nous indique pas si les grains sont microporeux. Les résultats de la granulométrie nous permettent de le savoir, sauf dans le cas où les poudres analysées comportent des agglomérats.

Nous distinguons les 4 cas suivants :

$$a) \phi_2 = \phi'_2$$

ϕ_2 = diamètre moyen des grains mesurés au microscope.

ϕ'_2 = diamètre moyen des grains mesurés par les méthodes de sédimentation.

Empilement uniforme de grains sphériques

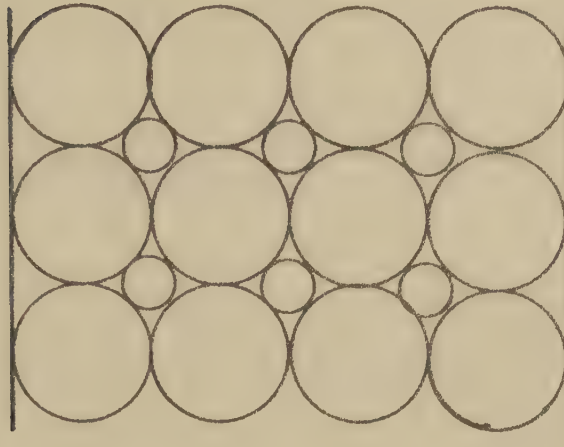


fig 19

grain rugueux

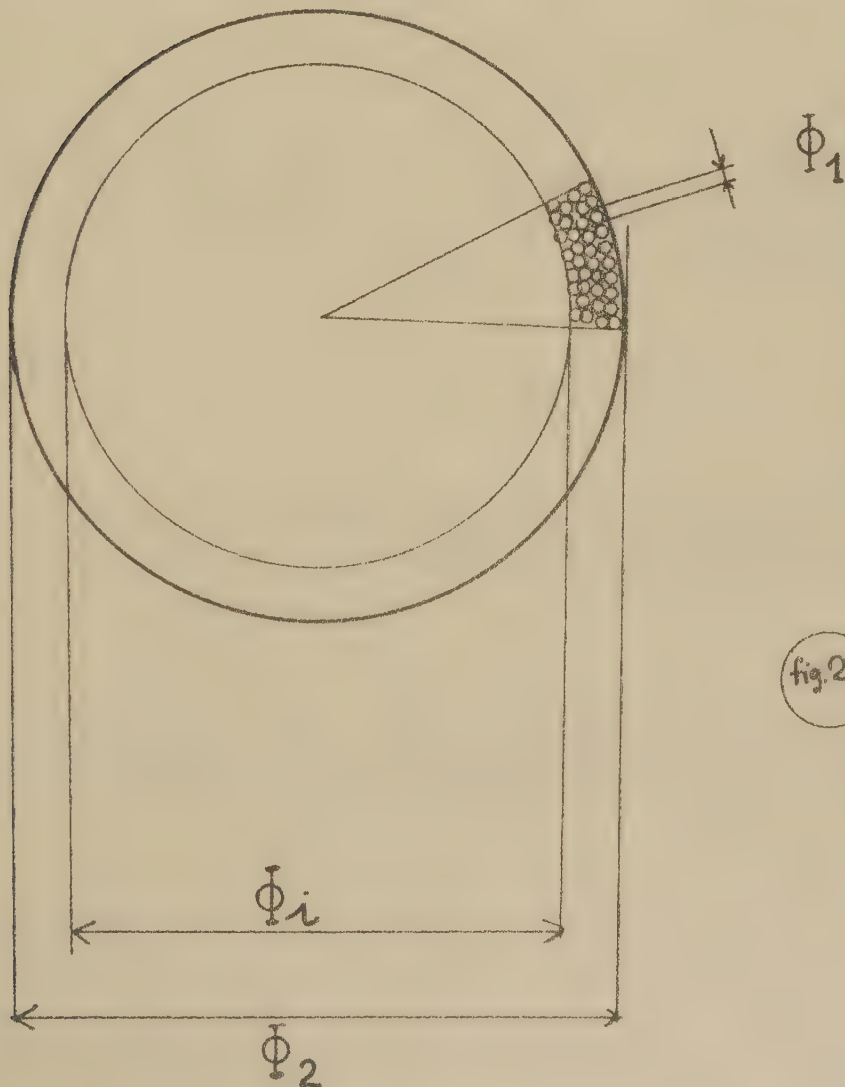


fig. 20

Les grains ne sont ni rugueux, ni microporeux. Ils ne sont pas constitués en agglomérats.

$$b) \phi_2 \approx \phi'_2$$

L'écart observé dans les valeurs des diamètres indique que le facteur de sphéricité a une valeur non négligeable. Ce facteur est égal à la rugosité si la forme des grains observée au microscope est réellement sphérique.

$$c) \phi_2 \ll \phi'_2$$

Les grains sont constitués en agglomérats qui ne sont pas détruits dans la suspension utilisée.

$$d) \phi_2 \gg \phi'_2$$

Les grains sont microporeux. En effet, la résistance à l'avancement d'un grain microporeux dans une suspension donnée est plus grande que celle prévue pour un grain non microporeux de diamètre ϕ_2 . Cette observation n'est valable que si la masse volumique vraie du grain est plus grande que celle du liquide dans lequel il est immergé.

IV - MESURE DES SURFACES MASSIQUES PAR LA METHODE B E T.-

Les valeurs comparées des surfaces massiques calculées d'après la méthode B E T (valeur de S_T) ou calculées d'après les résultats de l'observation microscopique (valeur de S_A) nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

$$a) S_r = S_A$$

La poudre n'est ni rugueuse, ni microporeuse. L'assimilation des grains à des solides de forme géométrique définie est conforme à la réalité.

$$b) S_r \neq S_A$$

$$\text{Le facteur de sphéricité } \psi = \frac{S_r}{S_A}$$

a une valeur non négligeable égale à la rugosité "f" si la forme réelle des grains observée au microscope est la même que celle qui a été utilisée dans le calcul de la surface apparente S_A .

La rugosité concerne une couche d'épaisseur " Δ ", que nous considérons comme microporeuse. La mesure de la rugosité se ramène donc à celle de la microporosité d'une couche, constituée de microcristaux de diamètre ϕ_1 et ayant une porosité interne ϵ_1 . Nous vérifions dans notre étude expérimentale quelles sont les possibilités de mesure de cette microporosité.

Dans le cas particulier où la couche rugueuse peut être assimilée au modèle des empilements de sphères, nous observons qu'il est possible de relier entre eux les paramètres f , ϵ_1 , ϕ_1 et Δ ci-dessus définis. En effet, le calcul élémentaire suivant nous conduit à la relation n° 4 ci-après :

Considérons un grain rugueux (fig. 20) et appelons :

ϕ_2 : le diamètre apparent du grain.

ϕ_1 : le diamètre de la partie normalement structurée.

ϕ_1 : le diamètre d'un microcristal.

Δ : l'épaisseur de la couche rugueuse.

ϵ_1 : la porosité de la couche rugueuse.

Avec le modèle des empilements de sphères ci-dessus proposé, la surface réelle d'un grain est égale à :

$$(2) \quad S_0 = (1 - \epsilon_1) \frac{\pi}{6} \left[\phi_2^3 - \phi_1^3 \right] \frac{1}{\frac{\pi}{6} \phi_1^3} \pi \phi_1^2$$

ou

$$S_0 = \Pi(1 - \epsilon_1) \frac{1}{\phi_1} \left[\phi_2^3 - \phi_1^3 \right]$$

la rugosité f s'écrit :

$$f = \Pi(1 - \epsilon_1) \frac{1}{\phi_1} \frac{\phi_2^3 - \phi_1^3}{\Pi \phi_2^2}$$

ou en exprimant cette valeur en fonction de :

$$(3) \quad 2\Delta = \phi_2 - \phi_1$$

$$f = \frac{2(1 - \epsilon_1)}{\phi_1} \Delta \left[\left(\frac{2\Delta}{\phi_2} \right)^2 + 3 \right]$$

Si nous admettons que " Δ " est un infiniment petit, nous avons en première approximation :

$$(4) \quad f = 6(1 - \epsilon_1) \frac{\Delta}{\phi_1}$$

$$c) S_r \gg S_A$$

La poudre analysée est microporeuse. Nous admettons que la couche rugueuse n'est plus localisée en une couche externe d'épaisseur Δ . Elle occupe la totalité du volume apparent du grain ($2\Delta = \phi_2$).

V - MESURE DE LA MICROPOROSITE.-

La microporosité est mesurée (Chap. II) par le relevé de l'hystérésis d'adsorption (38) de l'azote à -196°C ou par la porosimétrie au mercure.

Ces techniques permettent :

a) Le calcul de la porosité interne.

$$\epsilon_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_v}$$

$V_v = P/\omega$ est calculé d'après les valeurs mesurées du poids P et de la masse volumique ω .

V_1 : volume des micropores, est connu à partir de deux méthodes différentes:

- par la méthode d'adsorption de l'azote : le volume V_1 est égal à celui de l'azote liquide adsorbé dans le milieu poreux. Par suite, V_1 est tel que :

$$(5) \quad V_1 = \frac{V_{\text{gaz}} \cdot d_{\text{gaz}}}{d_{\text{liquide}}}$$

avec :

d_{gaz} : 1,2506 g/litre

d_{liquide} : 0,808 g/cm³

- par les résultats de la porosimétrie au mercure. Le volume V_1 est alors égal au volume total de mercure injecté, valeur exprimée par le palier de la courbe cumulative. (voir fig. 10).

b) La détermination du diamètre moyen des pores inter-cristallins.

Cette détermination suppose l'assimilation du milieu poreux au modèle des faisceaux de capillaires. La surface des parois des pores contenus dans un gramme de poudre est égale à :

$$(6) \quad S = \frac{v_1 \text{ pores}}{n \cdot \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot L} \cdot n \cdot \pi \cdot d \cdot L.$$

Si, d est le diamètre moyen des pores, n leur nombre, L leur longueur commune.

Si, S est en m^2/g^{-1} , V en mm^3 et r en μ , nous avons :

$$S = 0,2 \frac{v_1}{r} = 0,4 \frac{v_1}{d}$$

d : peut être calculé si la surface massique est connue (résultat de la mesure BET) et si le volume v_1 est déterminé. Nous avons observé au paragraphe ci-dessus que le volume v_1 était connu, soit par les méthodes d'adsorption, soit par la porosimétrie au mercure.

c) Mesure de la répartition des dimensions de pores intercrystallins.

Cette mesure est faite d'après les relevés de l'hystérésis d'adsorption de l'azote à -196°C ou par la porosimétrie au mercure.

B - RESULTATS DES MESURES EFFECTUEES - DISCUSSION DE CES RESULTATS -

TABLeAU DE RESULTATS N° IV

Poudre étudiée : TUNGSTENE

- Valeur de la porosité totale :

$$\epsilon_t = 0,77$$

- Résultats de l'observation microscopique et de la granulométrie :

De formes irrégulières, les grains ne présentent qu'une faible tendance à se constituer en agglomérats. Leurs dimensions suivent une loi de répartition (fig. n° 21) dont la valeur moyenne est comprise entre 1μ et $2,5\mu$. La surface apparente massique de la poudre est égale à :

$$S_A = 0,175$$

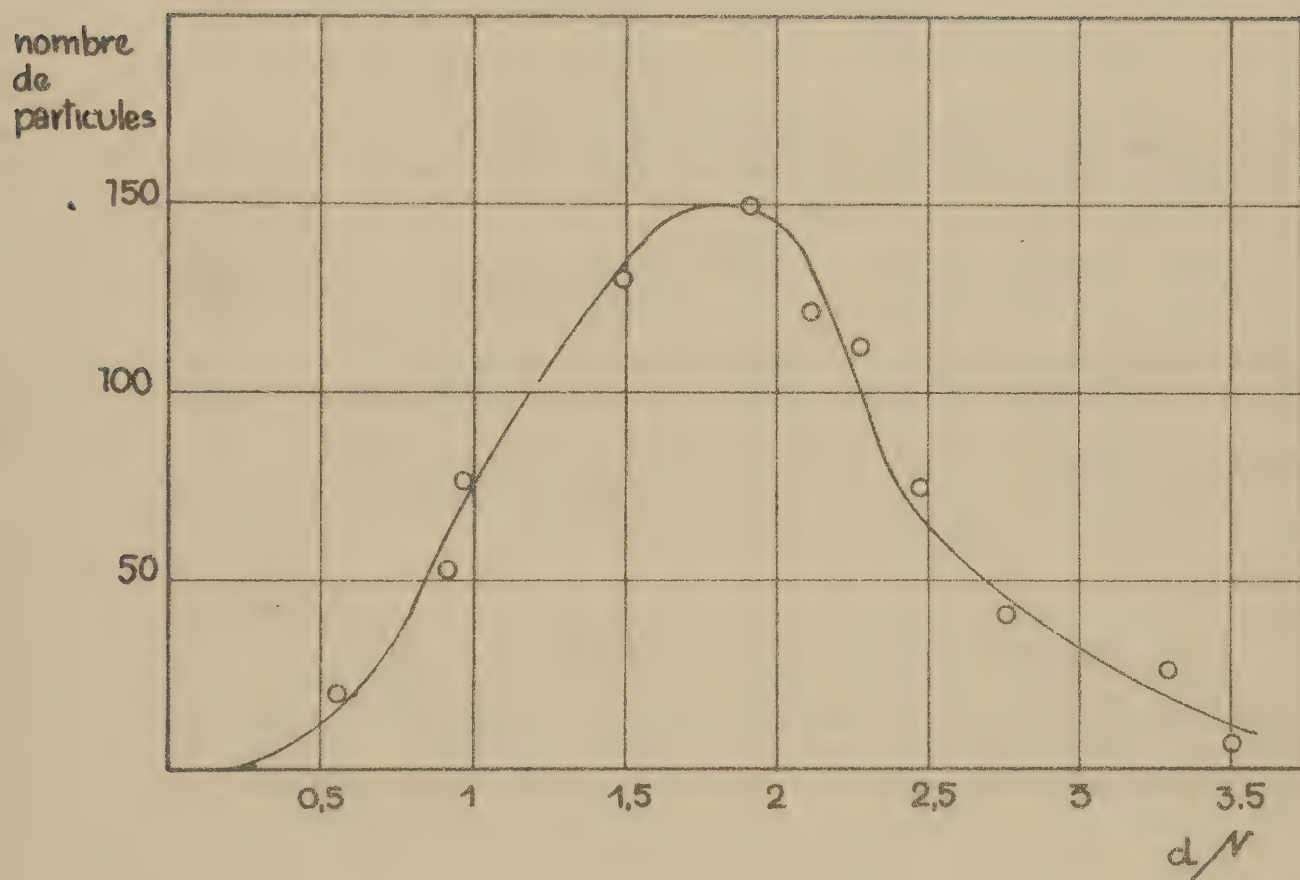
lorsque les diamètres moyens des grains sont égaux à $1,8\mu$.

- Mesure de la surface massique : Cette surface est égale à :

$$S_r = 0,15 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$$

- Mesure de la microporosité : Cette mesure nous a montré que la poudre n'était pas microporeuse ; aucun volume de mercure n'a pu être injecté dans la poudre pour des pressions de mercure atteignant la valeur de 1600 kg/cm^2 .

Poudre : tungstène
Courbe : granulométrie



DISCUSSION DES RESULTATS

=====

La valeur élevée de la porosité totale nous laisse supposer que le milieu poreux correspondant est constitué de plusieurs parties : grains microporeux, agglomérats, échantillon.

Nous observons toutefois :

a) L'égalité des valeurs de surfaces apparentes S_A et réelles S_R . L'écart observé, entre les valeurs des surfaces apparentes et réelles, est lié à l'incertitude des mesures.

b) L'absence presque totale des agglomérats d'après l'observation microscopique.

c) La nullité des valeurs de volumes de mercure injectés dans la poudre, d'après les résultats de la porosimétrie.

Par suite, le milieu poreux constitué par la poudre de tungstène n'est ni rugueux, ni microporeux.

En résumé :

La poudre de tungstène est constituée de grains sphériques de diamètre moyen égal à $1,8 \mu$. La poudre n'est ni rugueuse, ni microporeuse. Elle se présente sous forme de microcristaux ou de grains polycristallins. L'empilement de ces grains dans l'échantillon est désordonné et le modèle auquel nous assimilons le milieu poreux est celui des faisceaux de capillaires.

TABLEAU DE RESULTATS N° V
=====

Poudre étudiée : ALUMINE A

- Valeur de la porosité totale :

La valeur de la porosité totale est de 0,45.

- Résultats de l'observation microscopique :

La fig. n° 22 nous montre des grains de formes irrégulières et de dimensions variables comprises entre 10μ et 100μ . Les grains se présentent sous forme de polycristaux dont les dimensions ne semblent pas suivre une loi de répartition définie.

Nous notons que les surfaces apparentes correspondant à des grains sphériques d'un diamètre de 10μ et 100μ sont égales à $0,150\text{m}^2/\text{g}^{-1}$ et $0,015\text{m}^2/\text{g}^{-1}$.

- Granulométrie :

Les méthodes de sédimentation donnent aux grains un diamètre moyen de 60μ . Les limites de la répartition des dimensions sont de 20 à 80μ .

- Mesure de la surface massique par la méthode B E T :

La surface massique est égale à : $3,65\text{m}^2/\text{g}^{-1}$.

- Mesure de la microporosité :

La forme de l'isotherme d'adsorption (courbe n° 5) révèle une absence de microporosité.

Les résultats de la mesure au porosimètre à mercure confirment ce résultat. Aucune injection de mercure n'a pu être décelée dans les grains pour des pressions de mercure variant de 50kg à $1600\text{kg}/\text{cm}^2$.

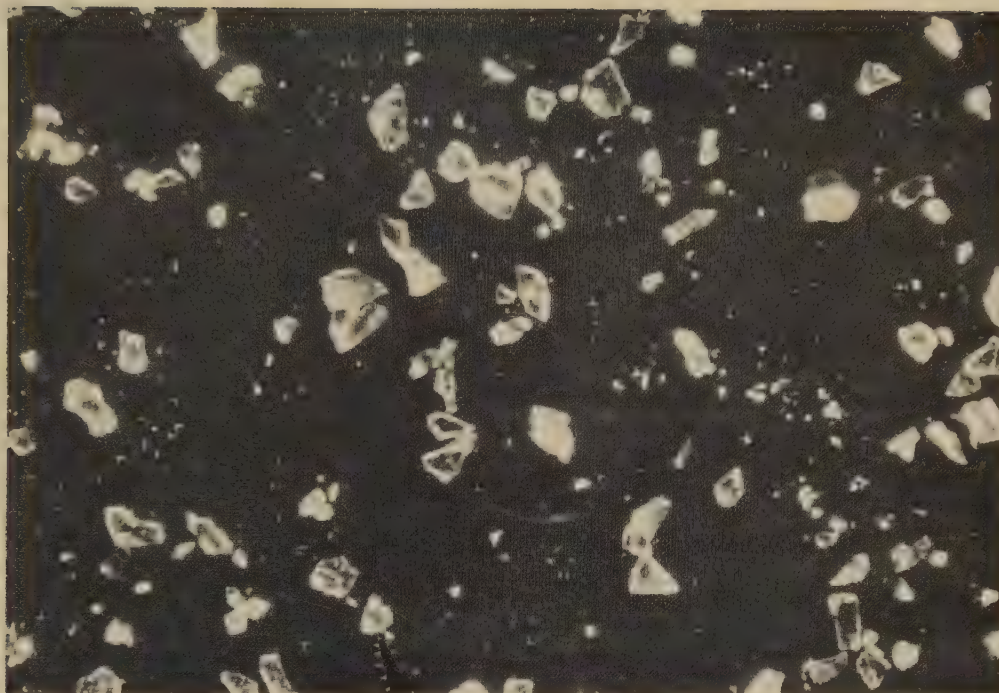
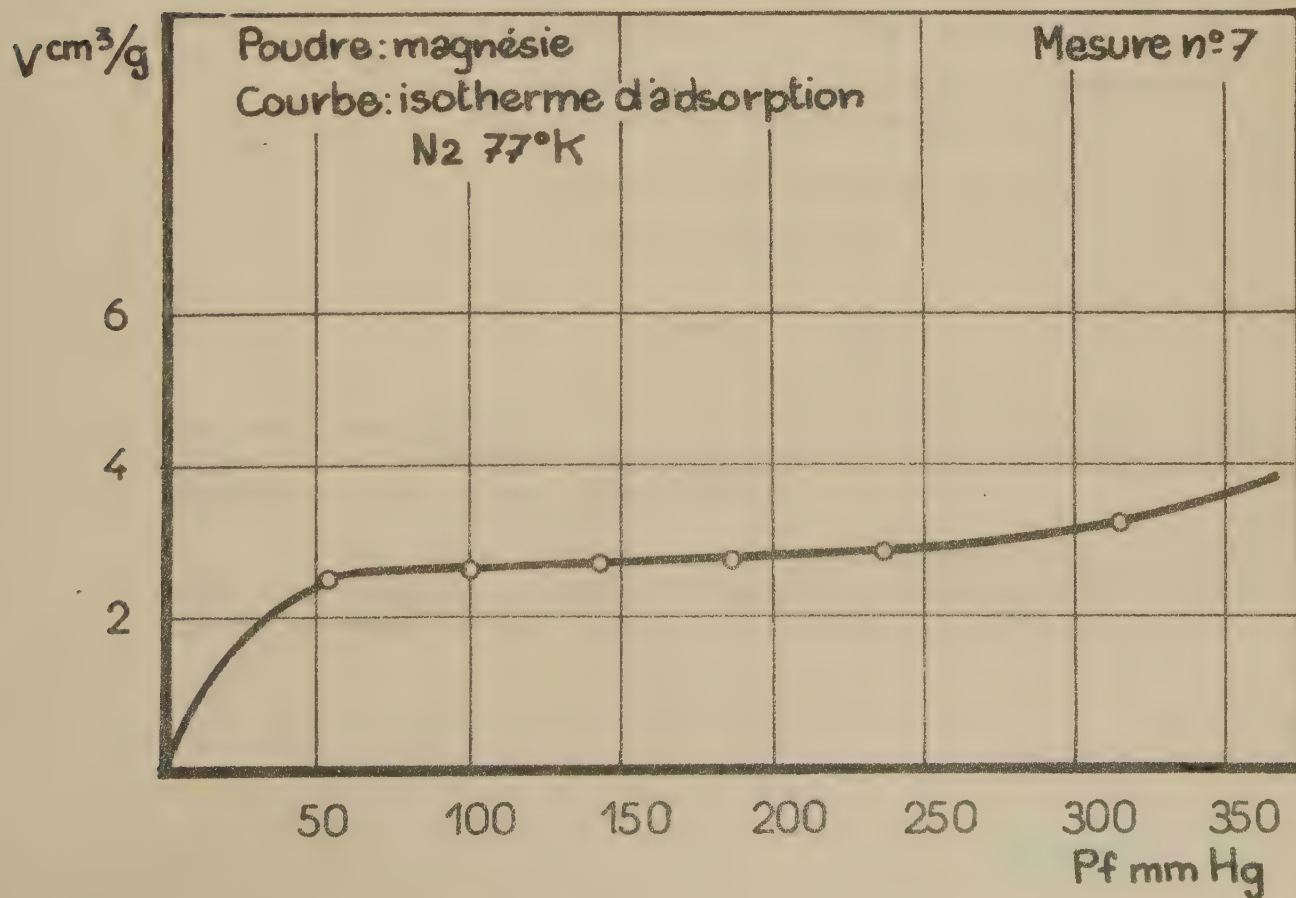
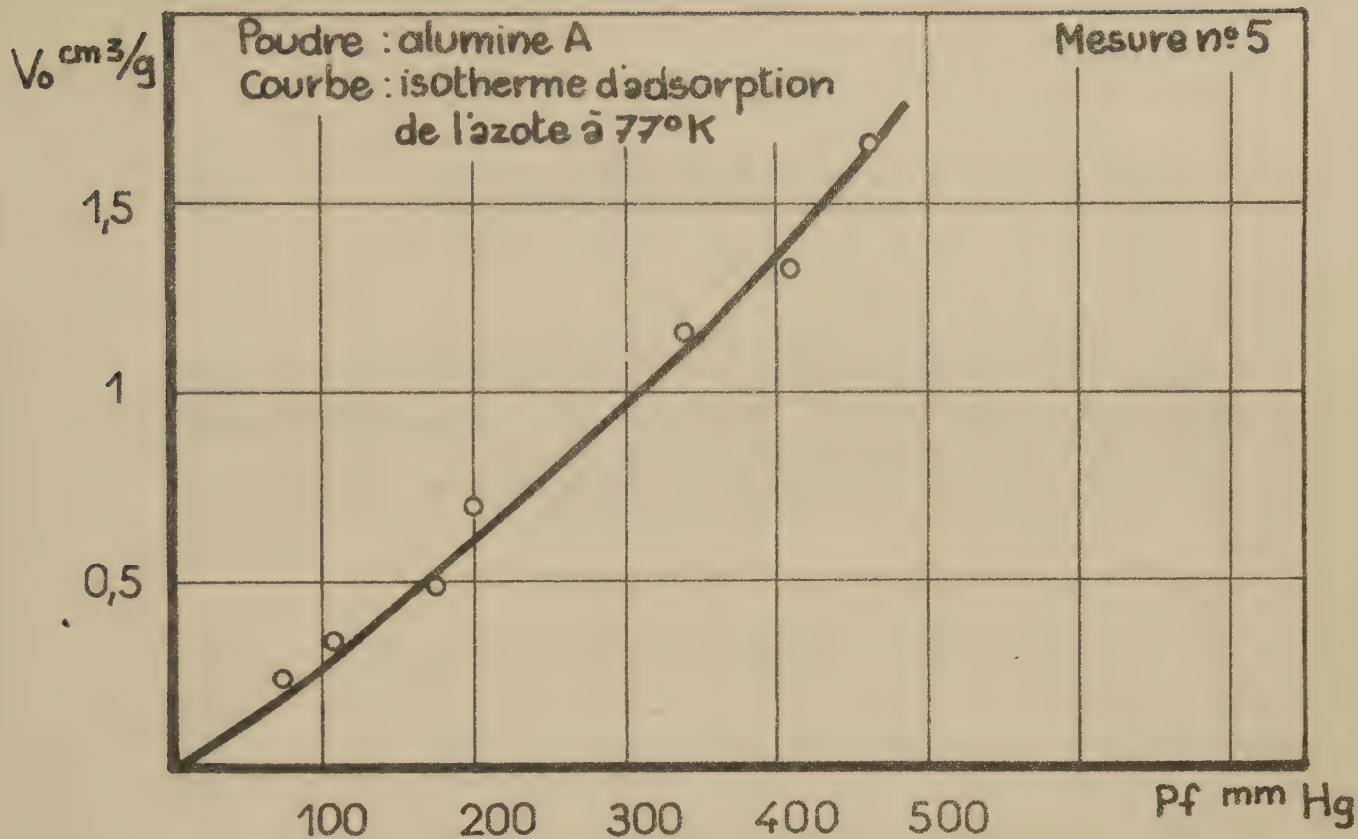


Fig. N° 22

200 μ

Poudre d'alumine A

Les cristaux qui constituent cette poudre ont des formes irrégulières et des dimensions variables comprises entre 10 μ et 100 μ . Il n'apparaît pas possible de définir une loi de répartition des dimensions de grains.



DISCUSSION DES RESULTATS

La valeur de la porosité totale permet de supposer que le milieu poreux correspondant n'est constitué que d'une seule partie : grains non microporeux sans agglomérats. L'observation microscopique confirme cette hypothèse et nous permet également d'admettre l'existence d'une rugosité. Cette dernière paraît être mise en évidence par les valeurs élevées du facteur de sphéricité.

$$\psi = \frac{S_r}{S_A} \approx 150$$

pour des grains d'un diamètre moyen 60 μ .

La valeur du facteur de sphéricité s'explique :

- par l'irrégularité des formes des grains.
- par l'imprécision des limites d'une répartition mal définie des dimensions de grains.
- par l'existence possible d'une rugosité.

Si nous appliquons la formule n° 4 :

$$f = 6(1 - \epsilon_1) \frac{\Delta}{\Phi_1}$$

nous remarquons que si nous admettons une porosité de la couche rugueuse égale à 0,5 et un diamètre égal à $\Phi_1 = 20.10^{-4} \mu$ pour les microcristaux constituant cette couche, nous obtenons $\Delta = 0,1 \mu$.

Par suite, pour un grain d'un diamètre de 60 μ , le rapport entre l'épaisseur de la couche rugueuse et le diamètre du grain correspondant est égal à :

$$\frac{2\Delta}{\Phi_2} = \frac{0,2}{60} = 0,003$$

La valeur de la rugosité ne peut toutefois être considérée que comme une approximation car la forme des grains n'est pas sphérique.

Les résultats donnés par la granulométrie confirment ceux de l'observation microscopique.

L'absence d'injection dans les grains, observée avec la porosimétrie au mercure, nous indique que cette technique de mesure est inadaptée à l'expression de la rugosité. L'absence de microporosité de quelle que nature qu'elle soit, est d'ailleurs confirmée par la forme de l'isotherme d'adsorption de l'azote à -196°C .

En Résumé :

L'alumine A est constituée de grains de formes irrégulières dont les dimensions variables comprises entre 10 et 100 μ ne semblent pas suivre une loi de répartition définie. Le facteur de sphéricité élevé permet de supposer l'existence d'une rugosité importante. L'absence de microporosité est mise en évidence par la porosimétrie et l'isotherme d'adsorption de l'azote.

TABLEAU DE RESULTATS N° VI

=====

Poudre étudiée : MAGNESIE

- Valeur de la porosité totale :

La porosité totale mesurée sur trois échantillons est égale à 0,70 pour un échantillon non tassé, à 0,63 et 0,64 pour deux échantillons ayant subi des tassements identiques ($500\text{g}/\text{cm}^2$).

- Résultats de l'observation microscopique (fig. n° 23) :

L'observation microscopique montre l'existence d'agglomérats constitués de grains qui ont une forme sphérique avec un diamètre égal à $0,3\ \mu$. La surface apparente massique est égale à $S_A = 10\text{m}^2/\text{g}^{-1}$.

- Résultats donnés par la granulométrie :

Ces résultats sont instables et ne permettent pas l'établissement de valeurs définies. Les valeurs trouvées sont supérieures à $1\ \mu$.

- Mesure de la surface massique (courbe n° 7) :

La surface massique est égale à $10\ \text{m}^2/\text{g}^{-1}$.

- Mesure de la microporosité :

La porosimétrie au mercure décèle une injection entre 3 et 10cm (courbe n° 6). Cette injection semble maximum entre 5 et 8cm . Elle correspond à une porosité égale à :

$$\epsilon = \frac{V_1}{V_1 + V_V} = 0,22$$

La forme de l'isotherme d'adsorption (courbe n° 7) d'azote à -196°C ne permet pas de supposer l'existence d'une microporosité.

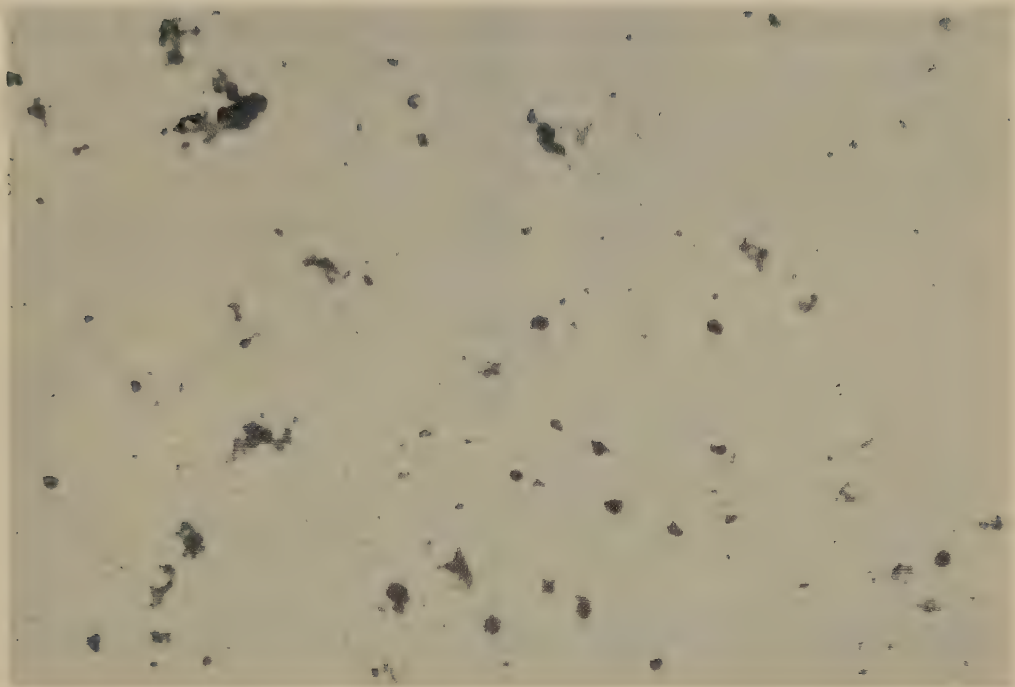
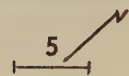
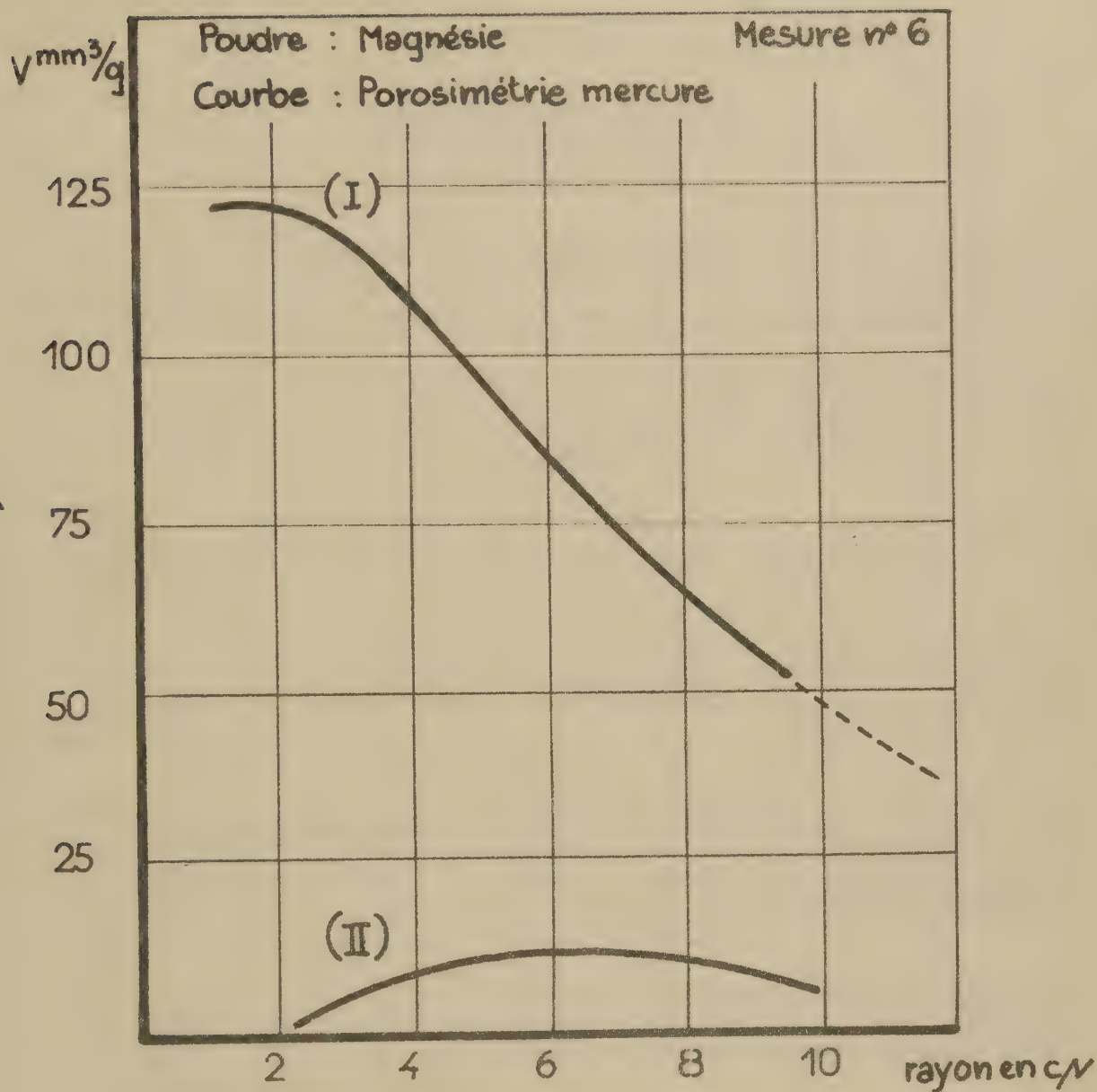


Fig. N° 23



Poudre de magnésie

Cette poudre est essentiellement constituée d'agglomérats de forme indéfinie et de dimensions variables : de 1 à 3 μ sur cette photo. Les grains paraissent avoir une forme sphérique, leurs diamètres sont voisins de 0,3 μ . Un échantillon de poudre non préparé laisse apparaître des agglomérats de formes indéfinies et dont les dimensions varient de 10 à 25 μ .



(I) courbe cumulative des volumes de mercure injectés
 par unité de masse de l'échantillon poreux

(II) courbe différentielle des volumes de mercure injectés

DISCUSSION DES RESULTATS

=====

La porosité totale comprise entre 0,63 et 0,70 est celle qui correspondrait à un milieu poreux constitué d'au moins deux parties (échantillon et agglomérats ou échantillon et grains microporeux).

L'observation microscopique et les résultats instables de la granulométrie confirment l'existence de deux parties dans le milieu poreux envisagé : échantillon et agglomérats constitués de grains sphériques d'un diamètre moyen égal à 0,3 μ .

L'égalité entre la valeur de la surface apparente S_A et celle de la surface volumique S_V indique que la poudre n'est ni rugueuse, ni microporeuse.

Les résultats de la porosimétrie au mercure nous révèlent l'existence d'une microporosité qui n'existe pas d'après les résultats précédents et d'après la forme de l'isotherme d'adsorption de l'azote à - 196°C.

Si l'injection de mercure ne s'effectue pas dans les grains, nous supposons qu'elle a lieu dans l'espace extragranulaire des agglomérats. Or, nous remarquons sur la courbe n° 6 que le maximum de la courbe différentielle $dv/dr = f(r)$ des valeurs des volumes de mercure injectés en fonction des valeurs de rayons de pores correspondants se situe entre 5 et 8 μ .

Ces dernières valeurs sont justement celles des dimensions de pores comprises entre les grains d'un diamètre de 30 à 40 μ . Nous remarquons que ces valeurs correspondent bien à celles données par l'observation microscopique.

L'absence d'un "pic de porosimétrie" sur la courbe $\frac{dv}{dr} = f(r)$ la forme même de cette courbe et la faible valeur de la porosité mesurée ($\epsilon_2 = 0,22$) nous incitent à supposer que les agglomérats de la poudre de magnésie sont friables. A partir d'une pression de 75 kg/cm^2 correspondant à des rayons de pores de 10 μ les agglomérats commencent à s'effriter. Leur rupture complète a lieu pour une pression de 290 kg/cm^2 correspondant à un rayon de pores de 5 μ et à un grain d'un diamètre apparent de 30 μ .

En résumé :

La poudre de magnésie est constituée de grains non microporeux, sphériques, d'un diamètre de $0,3 \mu$. Ces grains sont organisés en agglomérats friables de formes indéfinies. La composition des porosités par rapport à la porosité totale est la suivante, pour les échantillons analysés :

$$\epsilon_t = \epsilon_3 + (1 - \epsilon_3)\epsilon_2$$

avec :

$$\epsilon_t = 0,70$$

et

$$\epsilon_2 = 0,22$$

$$\text{d'où : } \epsilon_3 \approx 0,60$$

TABLEAU DE RESULTATS N° VII

=====

Poudre étudiée : ALUMINE B

- Valeur de la porosité totale :

La valeur très élevée de la porosité totale est mesurée sur trois échantillons différents pour lesquels les tassements sont identiques.

$$0,94 < \epsilon_t < 0,96$$

Les modalités du tassement effectué sont les suivantes : le lit de poudre est amené de la pression atmosphérique à une pression de l'ordre de quelques millimètres de mercure par dégazage du volume total de l'appareil à travers l'échantillon poreux. D'une durée de 90 minutes, ce dégazage lent et progressif est effectué dans le sens de la pesanteur.

- Résultats de l'observation microscopique :

Cette observation (46) laisse apparaître l'existence de grains sphériques d'un diamètre de $0,05 \mu$. Ces grains sont rassemblés en agglomérats de formes indéfinies et de dimensions variables. La surface apparente massique est égale à $30 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$.

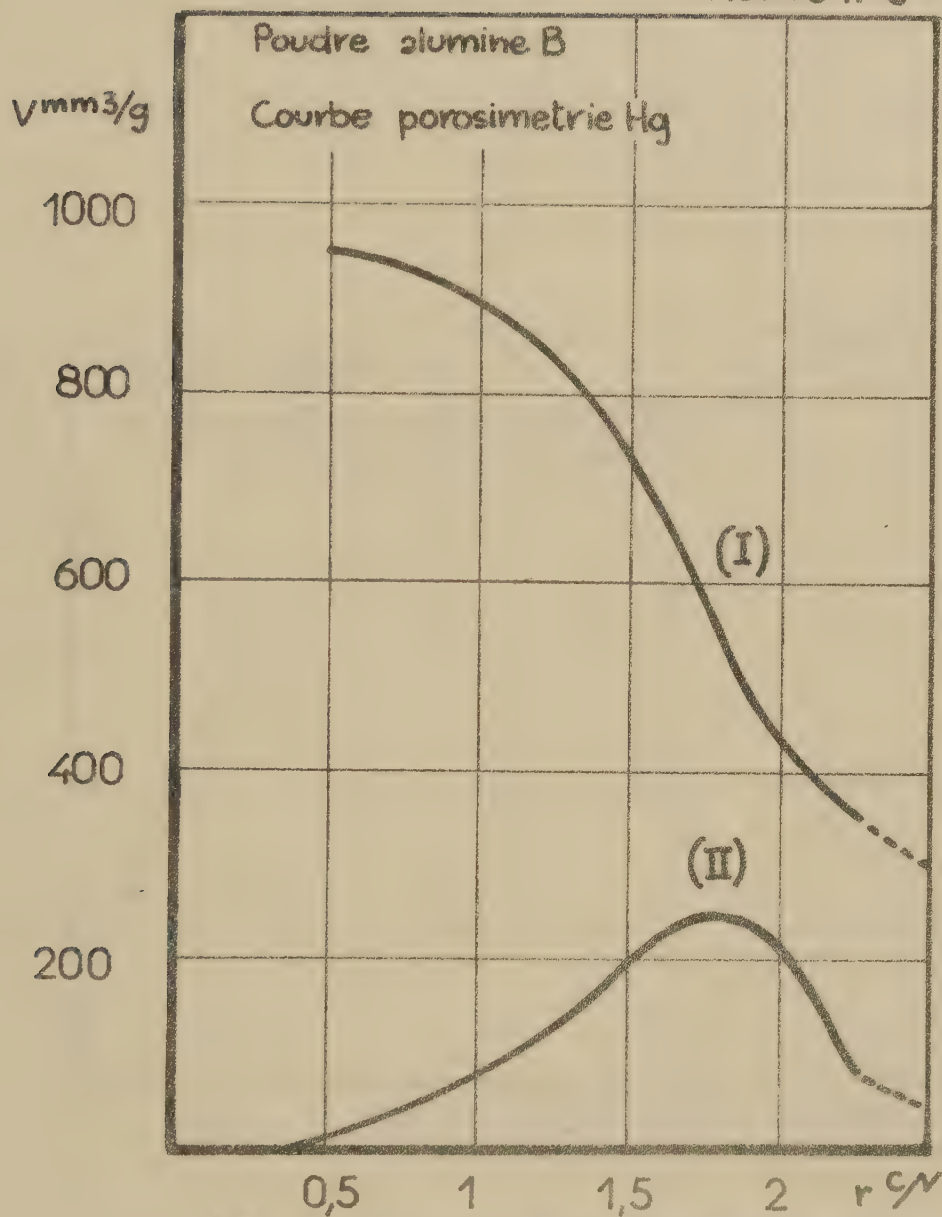
- Résultats donnés par la granulométrie :

Les résultats obtenus sont instables et laisseraient supposer l'existence de grains d'un diamètre supérieur au micron. Ces résultats confirment l'existence d'agglomérats.

- Mesure de la surface massique (courbe n°9) :

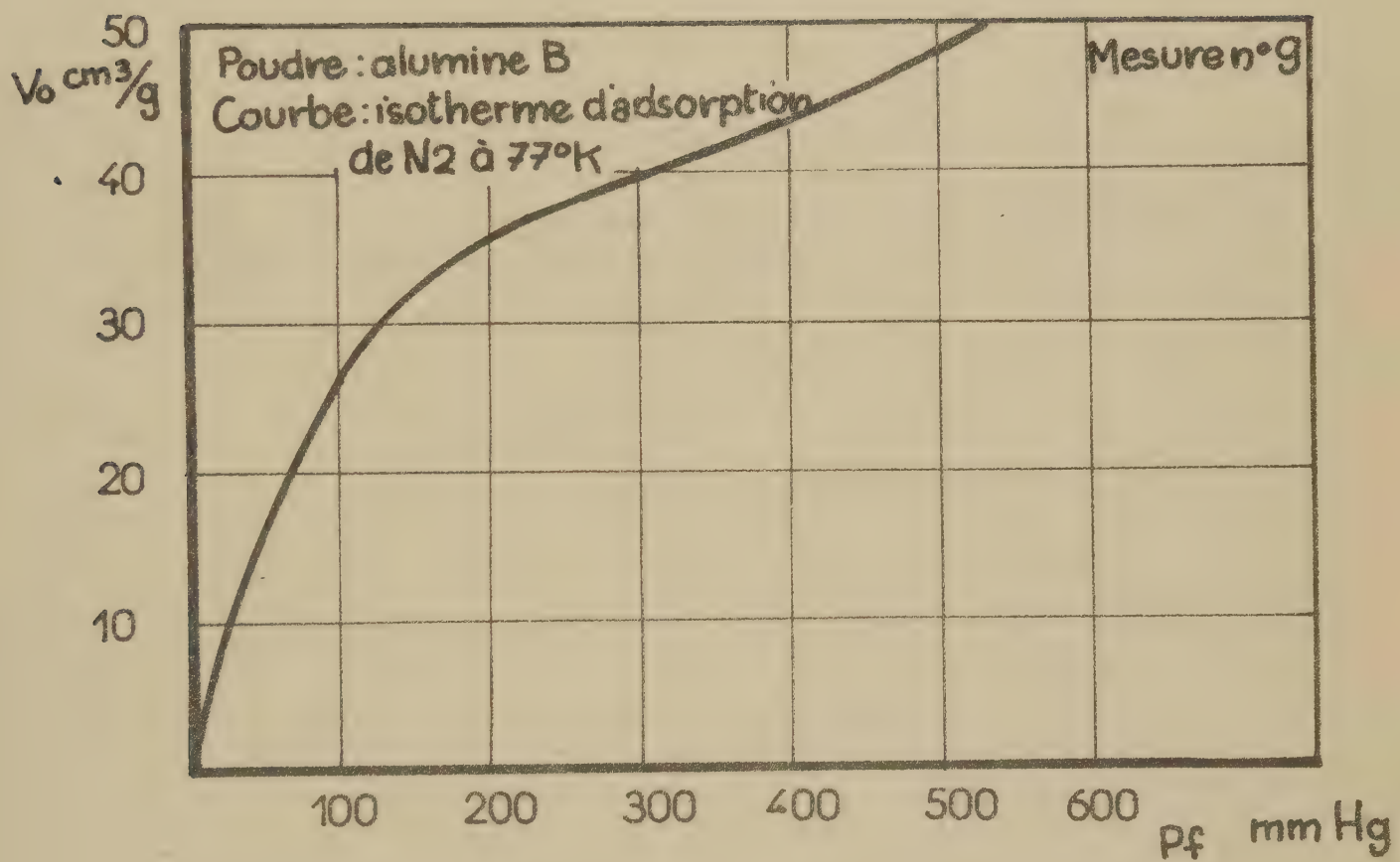
Cette surface est égale à $120 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$.

Mesure n° 8



(I) Courbe cumulative des volumes de mercure injectés

(II) Courbe différentielle des volumes de mercure injectés



- Mesure de la microporosité :

La courbe n° 8 donne les résultats de l'analyse au porosimètre à mercure. La courbe différentielle des volumes injectés

$$\frac{dV}{dr} = f(r)$$

présente un maximum caractérisé ($r = 1,65\mu$).

La microporosité est égale à :

$$\epsilon_2 = \frac{V_1}{V_1 + V_v} = 0,79$$

La forme de l'isotherme d'adsorption (fig. n°9) ne permet pas d'affirmer l'existence d'une microporosité.

DISCUSSION DES RESULTATS

=====

La valeur élevée de la porosité totale nous permet de supposer l'existence de trois parties dans le milieu poreux. Toutefois, les résultats de l'observation microscopique et de la granulométrie nous indiquent que le milieu poreux est constitué d'agglomérats de grains sphériques d'un diamètre ϕ_2 égal à 0,05 μ .

$$\text{Les faibles valeurs de la rugosité } f = \frac{S_r}{S_A} = \frac{120}{30} = 4$$

et la forme de l'isotherme d'adsorption d'azote nous montrent que la poudre n'est ni rugueuse, ni microporeuse.

La poudre d'alumine B est une poudre d'agglomérats comme la poudre de Magnésie. Par rapport à cette dernière, elle présente, en porosimétrie, dans la courbe différentielle des injections de mercure, un maximum caractérisé qui ne peut s'expliquer que par la présence d'agglomérats durs.

Par ailleurs, les valeurs élevées de la porosité d'agglomérats ($\epsilon_2 = 0,79$) nous amènent à proposer, pour les agglomérats de cette poudre, l'une des représentations suivantes :

- Les agglomérats sont constitués par un empilement classique de grains. Cet empilement n'est pas uniforme, il laisse apparaître des espaces vides comparables aux pores fermés d'un milieu consolidé.

- Les agglomérats sont formés par un empilement désordonné des grains.

EN RESUME.

La poudre d'alumine B est constituée de grains sphériques de diamètre égal à 0,05 μ . Ces grains non rugueux, ni microporeux sont organisés en agglomérats durs de formes indéfinies. Pour les échantillons analysés, les porosités inter-agglomérats (ϵ_2) et extra-agglomérats (ϵ_3) sont égales à 0,79 et 0,80 d'après la formule de composition des porosités.

TABLEAU DE RESULTATS N° VIII

Poudre étudiée : ALUMINE C

- Valeur de la porosité totale :

La porosité totale est égale à 0,83.

- Résultats de l'observation microscopique :

La poudre d'alumine C a été sélectionnée par tamis. Les grains ont des diamètres compris entre 20 et 30 μ . Leurs formes observées au microscope optique sont irrégulières. La surface apparente massique est comprise entre 0,05 m^2/g^{-1} et 0,07 m^2/g^{-1} .

- Résultats donnés par la granulométrie :

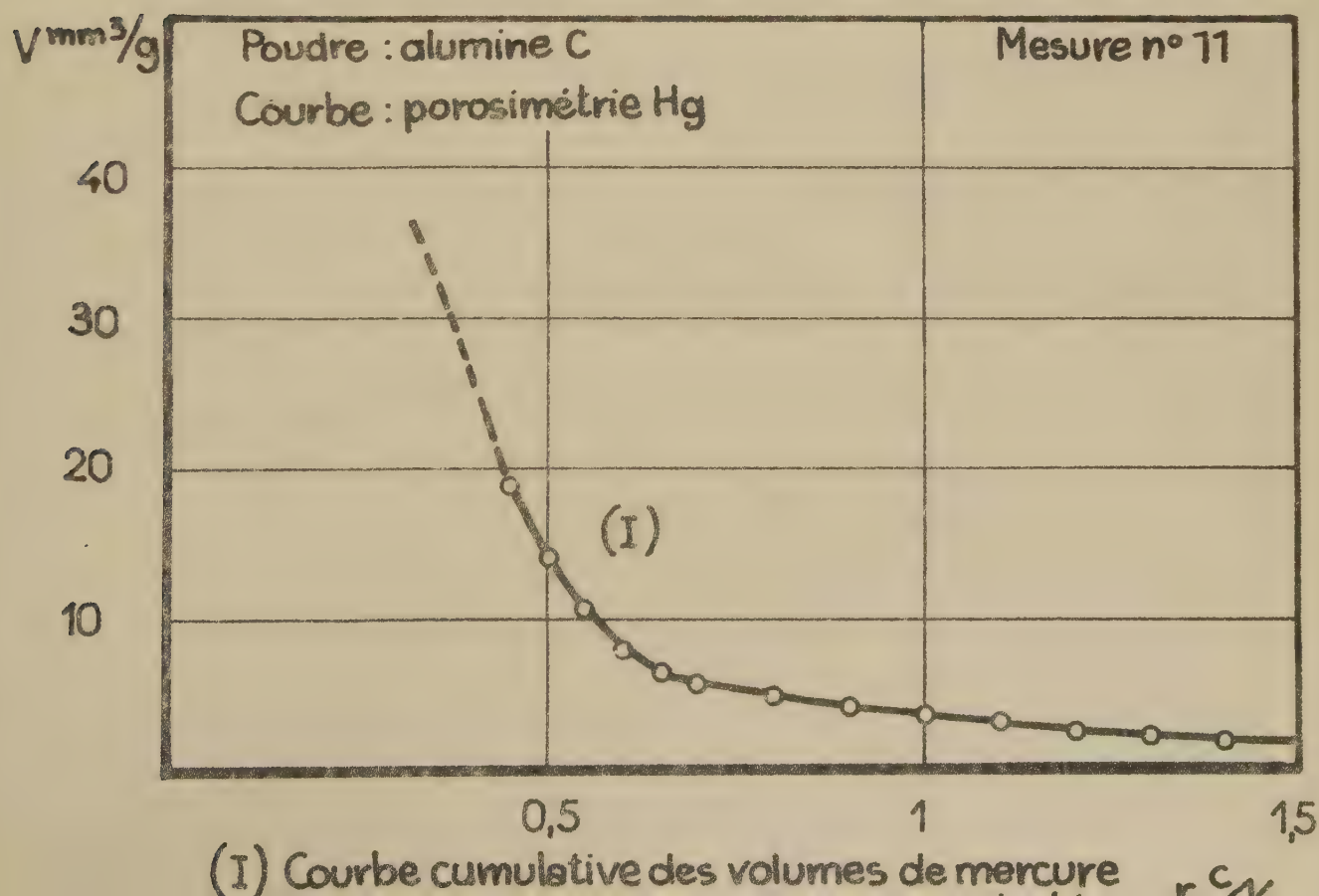
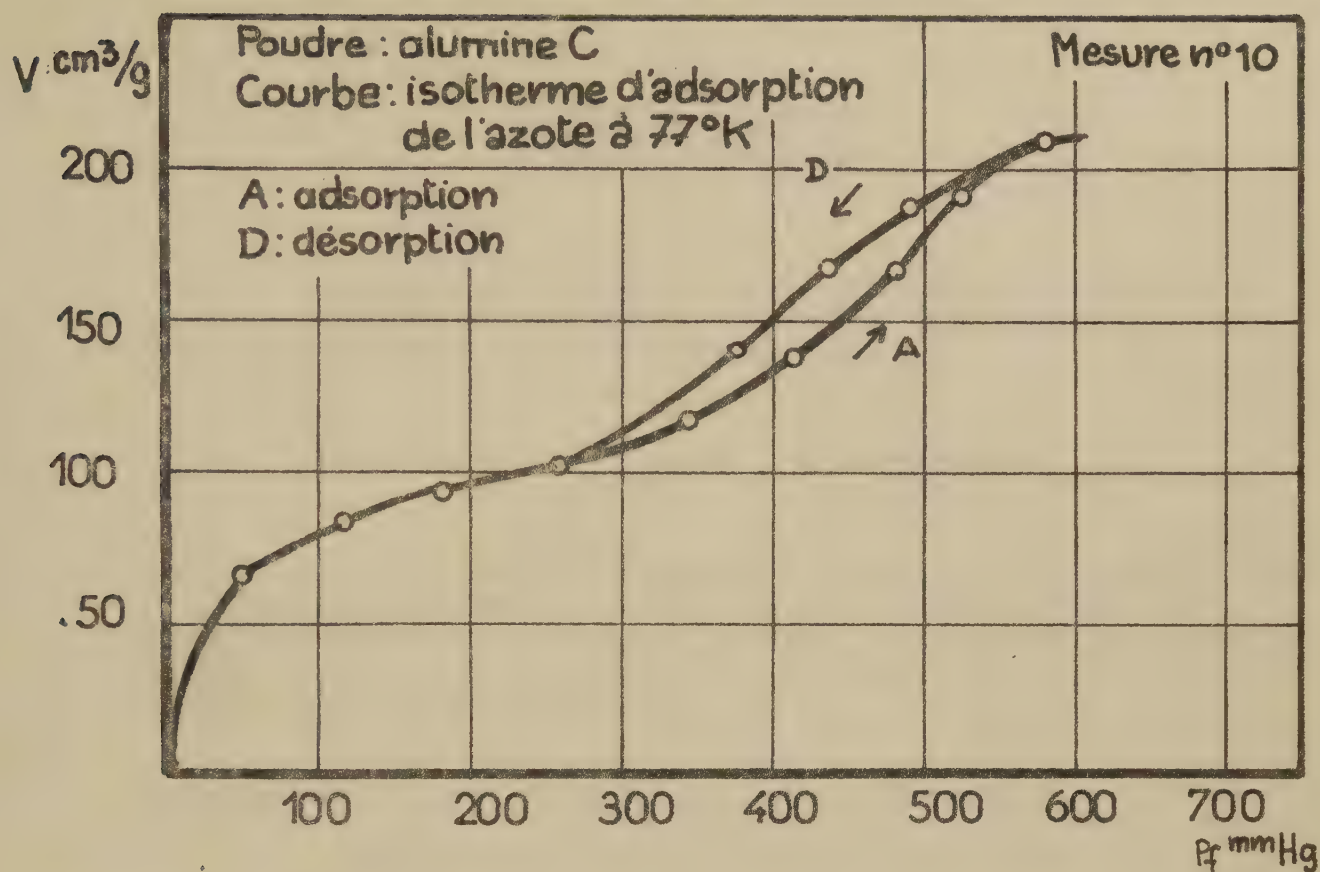
Les résultats obtenus donnent aux grains des dimensions variant de 16 à 25 μ .

- Mesure de la surface massique (courbe n° 10) :

La valeur de la surface massique est de 277 m^2/g^{-1} .

- Mesure de la microporosité :

La courbe n° 11 donne les résultats de l'analyse porosimétrique. La courbe n° 10 relève l'isotherme d'adsorption et indique la forme de l'hystérésis d'adsorption.



DISCUSSION DES RESULTATS

=====

La valeur de la porosité totale est celle d'un milieu constitué par plusieurs parties. Toutefois, le mode de préparation de notre échantillon exclut la présence d'agglomérats.

$$\text{La valeur élevée du rapport : } \frac{S_r}{S_A} = \frac{277}{0,05} = 5500$$

nous indique que la poudre est rugueuse et vraisemblablement microporeuse. La granulométrie permet de supposer, par les résultats qu'elle donne l'existence de grains microporeux. En effet, les diamètres des grains sont inférieurs à leurs valeurs réelles dans les conditions que nous avons relevées au paragraphe III, d.

La microporosité est confirmée par les résultats de mesure (porosimétrie et méthode d'adsorption, courbe 11 et 10).

La courbe cumulative n° 11 des volumes de mercure injectés dans le milieu poreux est l'amorce d'une courbe complète que nous n'avons pu établir avec les moyens de mesure dont nous disposions.

Il était en effet nécessaire d'effectuer l'analyse porosimétrique pour des pressions variant de 1000 kg à 3000 kg/cm².

La courbe n° 10 qui représente l'hystérésis d'adsorption de l'azote à - 196°C nous permet le calcul de la microporosité ϵ_1 et l'évaluation du diamètre moyen des micropores.

Cette courbe nous donne également les moyens d'apprécier la loi de répartition des dimensions de pores.

Le volume " v_1 " des micropores est égal à celui de l'azote liquide adsorbé.

$$v_1 = \frac{v_{\text{gaz}} \cdot d_{\text{gaz}}}{d_{\text{liquide}}} = 0,302 \text{ cm}^3$$

La microporosité correspondante est égale à :

$$\epsilon_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_V} = 0,55$$

Le diamètre moyen des pores est égal à :

$$d = 0,4 \frac{V_1}{S} = 0,44 \text{ cm} \quad \text{soit : } 44 \text{ Å}$$

En résumé :

L'Alumine C est constituée de grains de formes irrégulières dont les dimensions moyennes sont voisines de 25 μ . Les grains de grande surface massique sont microporeux ($\epsilon_1 = 0,55$). Ils ne se présentent pas sous forme d'agglomérats.

Nous considérons chaque grain comme un milieu consolidé (voir fig. n° 2 - chap. I) assimilé au modèle des faisceaux de capillaires.

- C H A P I T R E I V -

Ce chapitre, décrit les mesures de perméabilité réalisées, classe les résultats obtenus et en donne une interprétation.

L'étude que nous avons effectuée, intéresse les milieux poreux réels. Elle complète les résultats expérimentaux établis par la théorie classique (Références n° 1, 2 et 3). En effet, ces résultats supposent des milieux isotropes constitués de grains ni rugueux, ni microporeux, dans lesquels l'écoulement est conforme à un régime normal (Chap. I page 30).

Tout d'abord, nous étudions la perméabilité des milieux poreux inconsolidés dans les cas limites suivants :

- Poudre non rugueuse, non microporeuse, sans agglomérats, constituée de grains dont les diamètres sont tels que l'écoulement s'effectue simultanément suivant plusieurs régimes variables en fonction des pressions moyennes (poudre de tungstène).
- Poudre rugueuse, non microporeuse à travers laquelle l'écoulement s'effectue suivant un régime normal (poudre d'alumine A).

Ensuite, nous examinons les cas qui n'ont pas été abordés par la théorie classique : perméabilité de poudre d'agglomérats (poudre de magnésie et d'alumine B) et de poudre microporeuse (alumine C).

Notre interprétation effectuée en 2ème partie de ce chapitre est une confrontation entre les résultats obtenus par la perméamétrie (valeurs calculées des dimensions de pores et de grains, valeurs des surfaces massiques) et ceux établis au Chap. III à partir des différentes méthodes de mesure des données texturales d'un milieu poreux.

Cette interprétation donne ensuite une explication sur les différences constatées, elle porte sur les points suivants :

- Valeur calculée de la perméamétrie.
- Ecoulement suivant les régimes de diffusion.
- Variation de la perméabilité d'un milieu poreux réel en fonction des pressions moyennes et des pertes de charge.

A - RESULTATS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE -

I - EXPERIENCES REALISEES.

La perméabilité d'un milieu poreux est fonction de la pression moyenne et de la perte de charge.

Nous avons :

$$G = f(P_m, \Delta P)$$

L'étude de perméamétrie que nous avons effectuée est donc basée sur les relevés expérimentaux suivants :

1) Relevé de la perméabilité d'un échantillon poreux en fonction de la pression moyenne pour une perte de charge constante.

$$G = f(P_m) \text{ avec } \Delta P = C^{te}$$

2) Relevé de la perméabilité d'un échantillon poreux en fonction de la perte de charge pour une pression aval maintenue constante à une valeur proche de celle qui correspond au vide limite atteint pour un groupe de pompage (10^{-3} à 10^{-5} millimètre de mercure).

$$G = f(\Delta P) \text{ avec } P_2 = 10^{-3} \text{ ou } 10^{-5} \text{ mmHg}$$

3) Relevé de la perméabilité d'un échantillon en fonction des pertes de charge pour une pression moyenne constante :

$$G = f(\Delta P) \text{ avec } P_m = C^{te}$$

4) Relevé de la perméabilité d'un échantillon en fonction de la pression moyenne et des pertes de charge.

$$G = f(P_m, \Delta P)$$

L'étude correspondante permet l'établissement de la courbe complète de perméabilité. Elle se subdivise en 2 parties :

- Variations de la perméabilité en fonction de la perte de charge.

$$G = f(\Delta P) \text{ avec } P_2 = 0$$

- Variations de la perméabilité en fonction de la pression moyenne pour une perte de charge constante.

$$G = f(P_m) \text{ avec } \Delta P = \text{Cte}$$

La perméabilité des échantillons est exprimée avec deux gaz : l'azote ou l'oxygène d'une part et l'hélium d'autre part.

La concordance entre les relevés de perméabilité à l'azote et à l'hélium est vérifiée :

- Pour les régimes d'écoulement laminaire, par rapport aux viscosités des gaz correspondants.

- Pour les régimes d'écoulement par diffusion de KNUDSEN, par rapport aux masses respectives des gaz.

Les relevés de perméamétrie effectués dans les mêmes conditions de température et de pressions permettent de définir plus précisément les valeurs des pressions moyennes pour lesquelles les écoulements ont lieu suivant un régime défini.

Les expériences réalisées intéressent des échantillons poreux dont les caractéristiques sont relevées dans le tableau n° IX ci-après.

II - RESULTATS.

1) Variations de la perméabilité en fonction des pressions moyennes pour une perte de charge constante.

Ces résultats sont exprimés par les réseaux de courbes suivants :

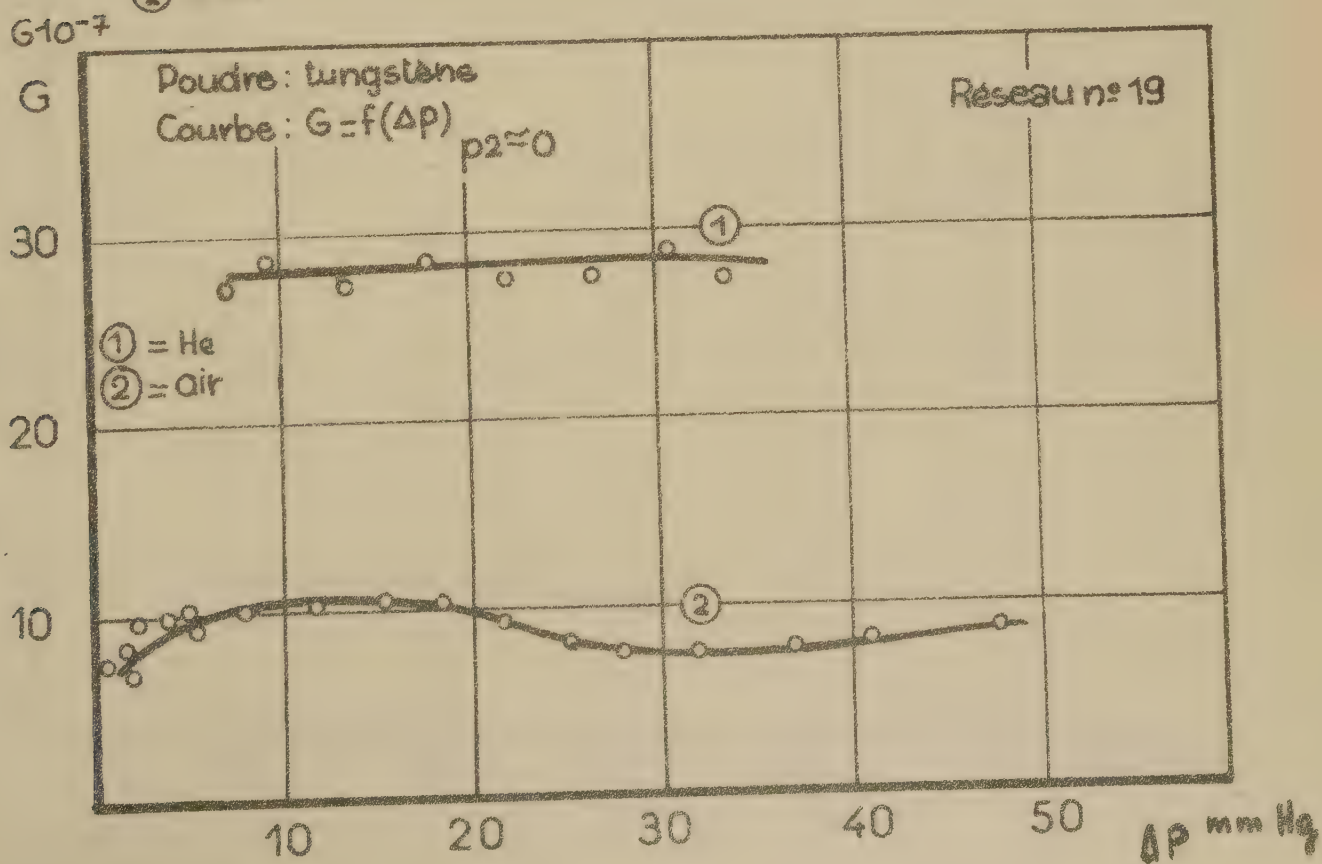
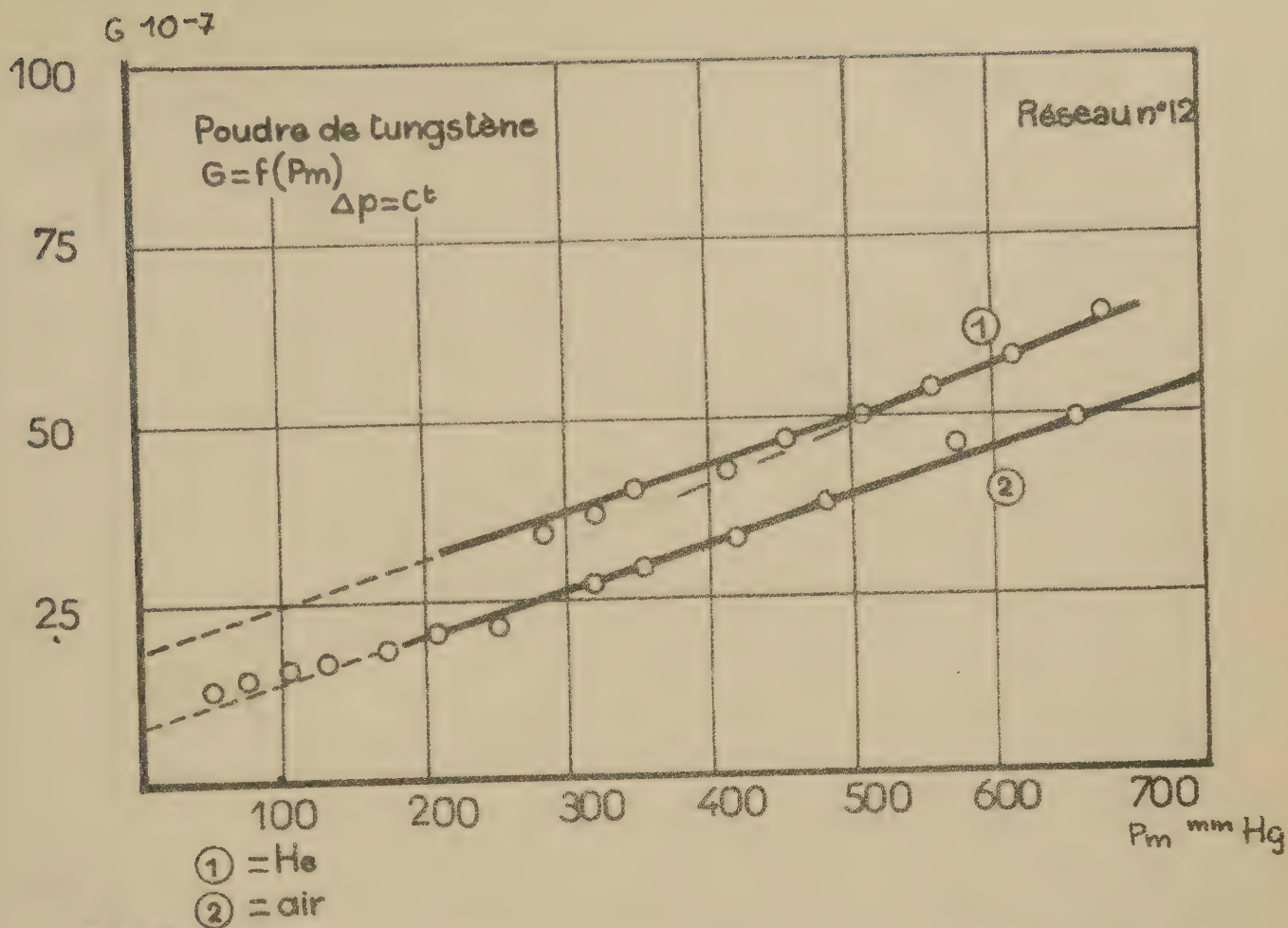
Réseau n° 12 : pour la poudre de tungstène. Ce réseau donne, pour un échantillon donné, les variations de la perméabilité en fonction de différents gaz d'écoulement : air, N_2 .

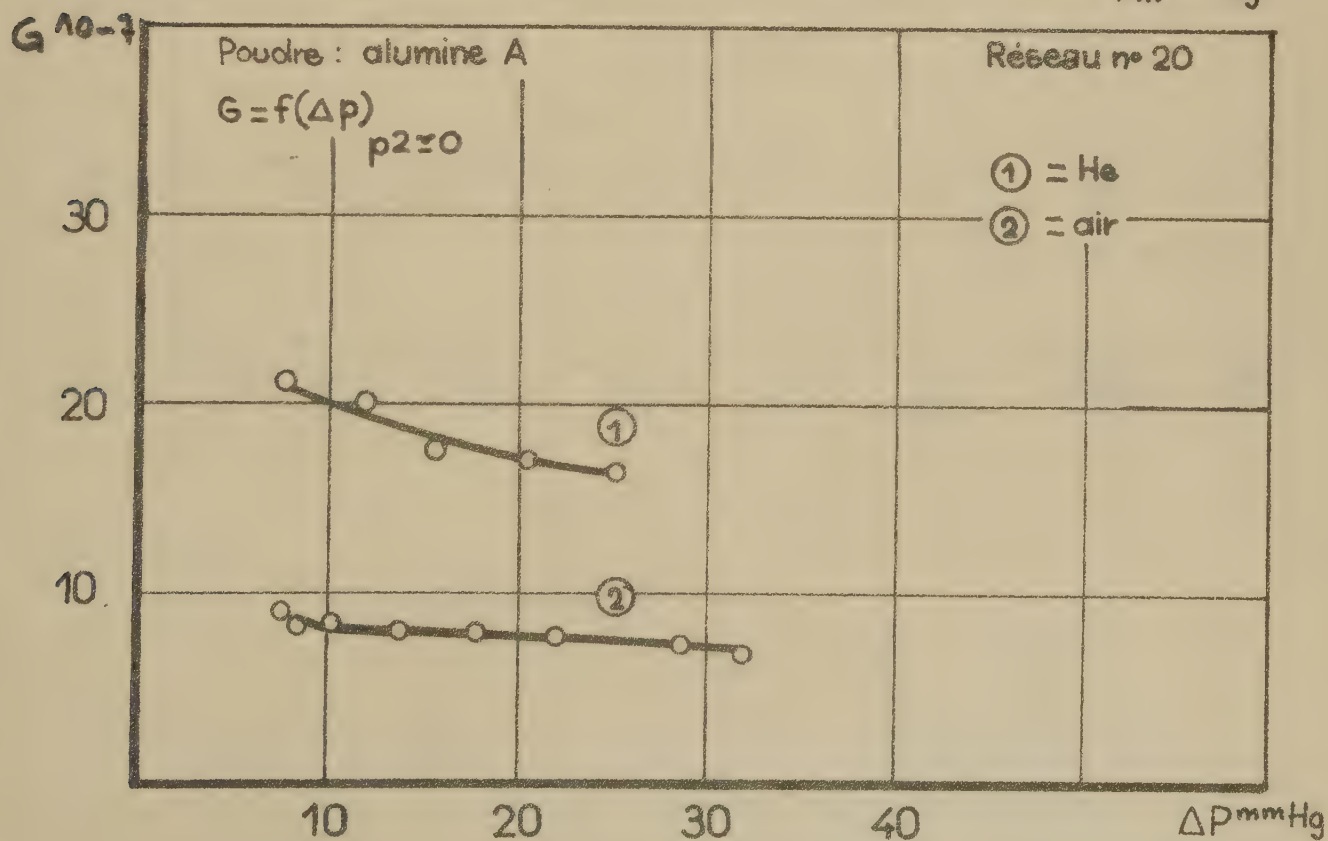
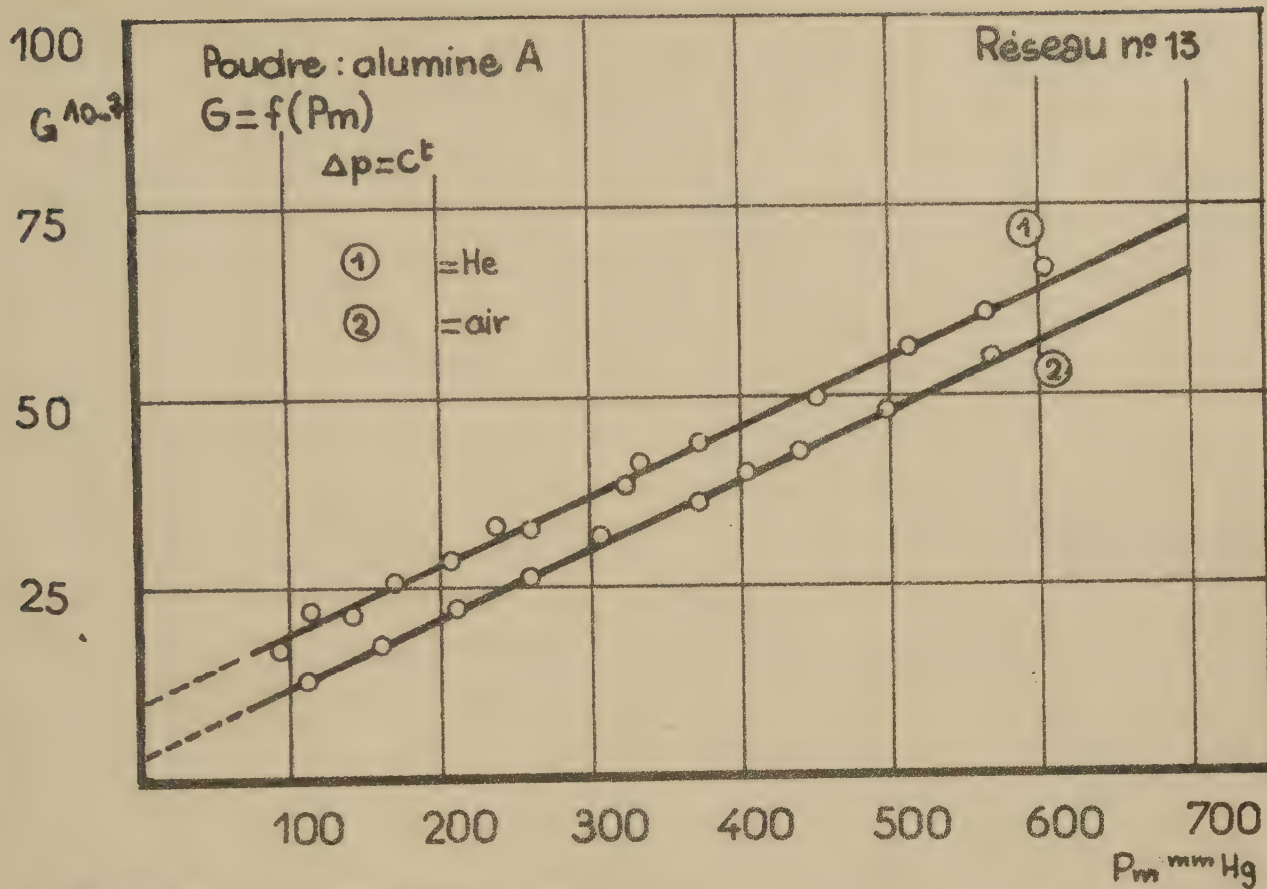
Réseau n° 13 : pour de la poudre d'alumine A. La présentation de ce réseau est identique à celle du réseau n° 12.

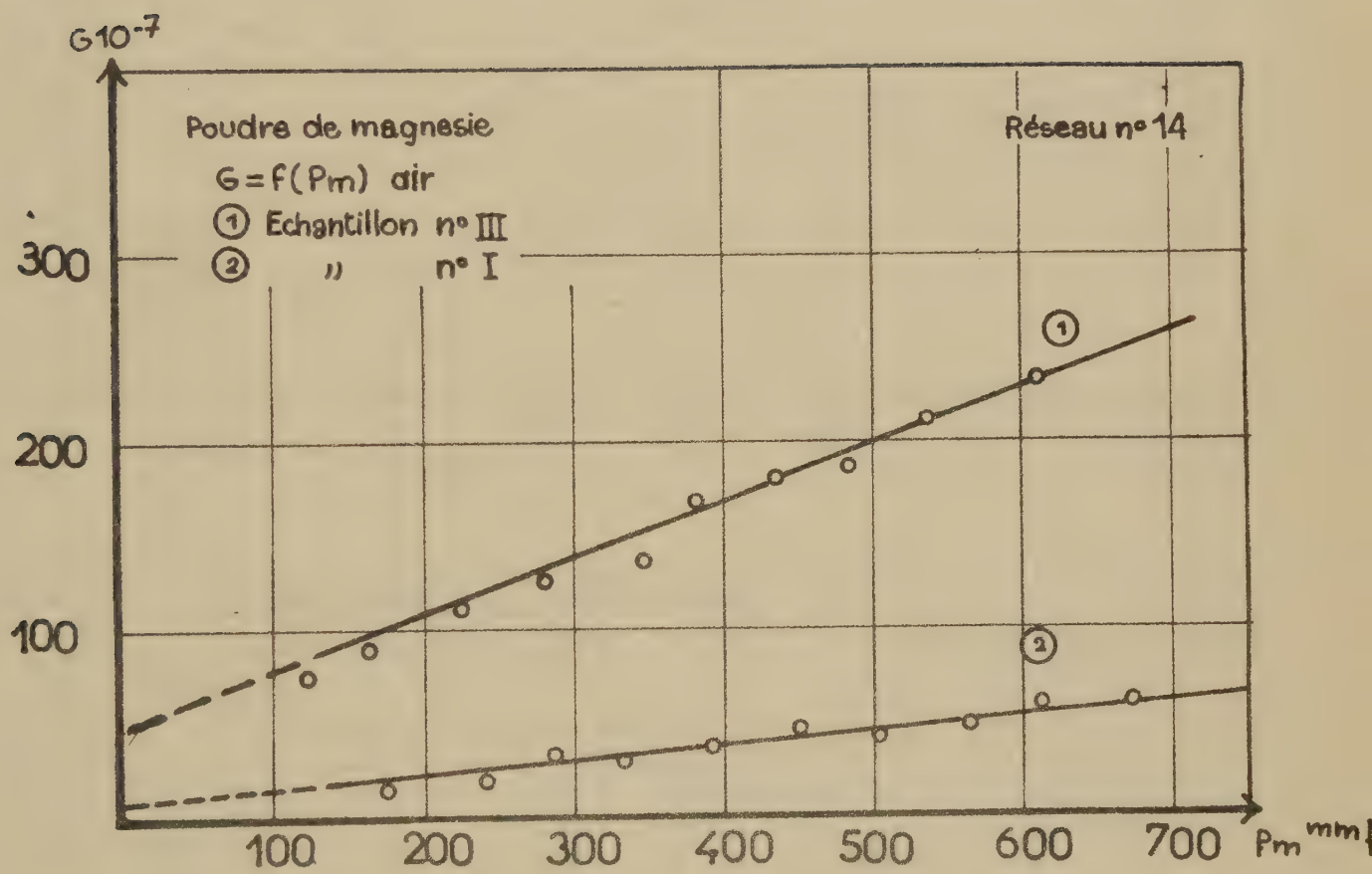
Réseaux n° 14 et 15 : pour la poudre de magnésie. Le réseau n° 14 traduit les effets, sur la perméabilité, des variations du tassement de lits de poudre dont les épaisseurs sont comparables. Le réseau n° 15 est relevé dans les mêmes conditions que les réseaux n° 12 et 13.

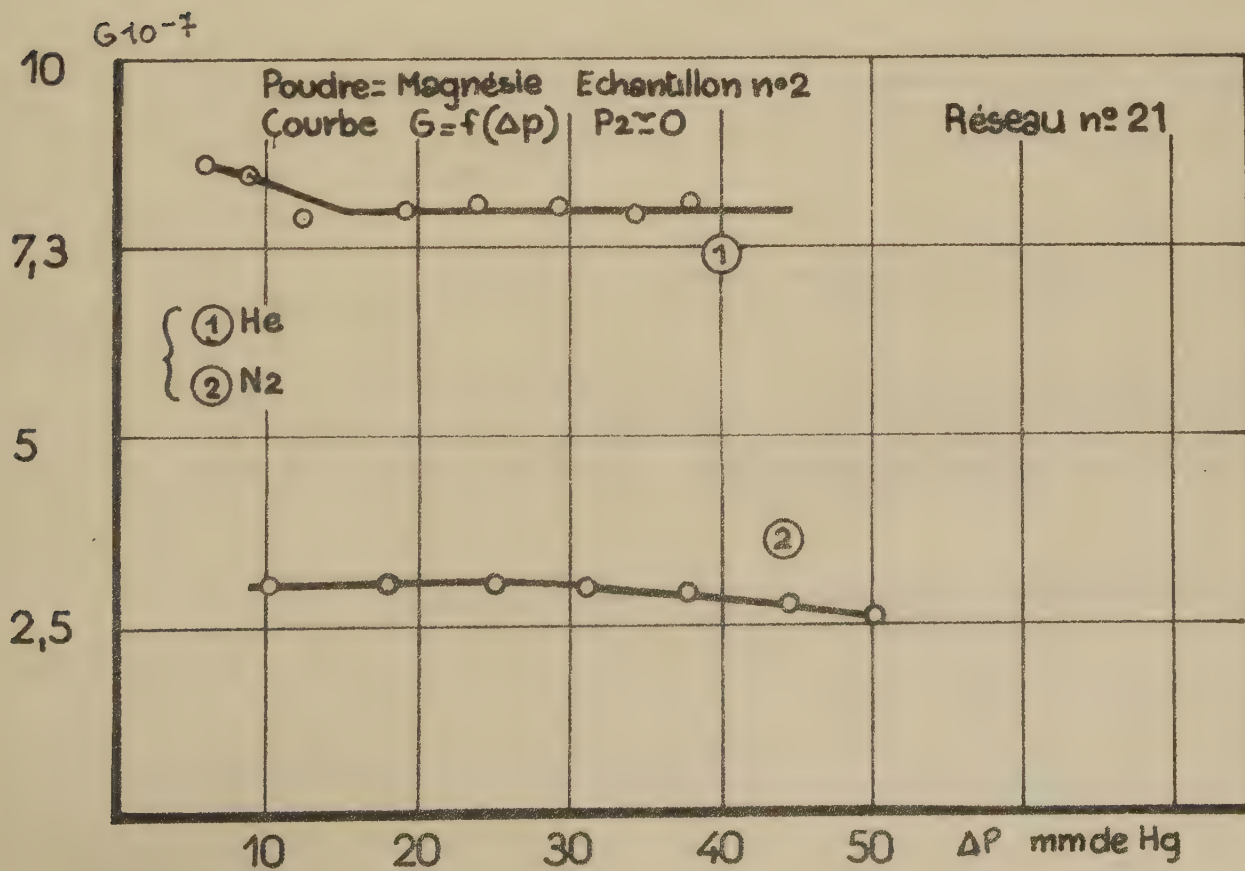
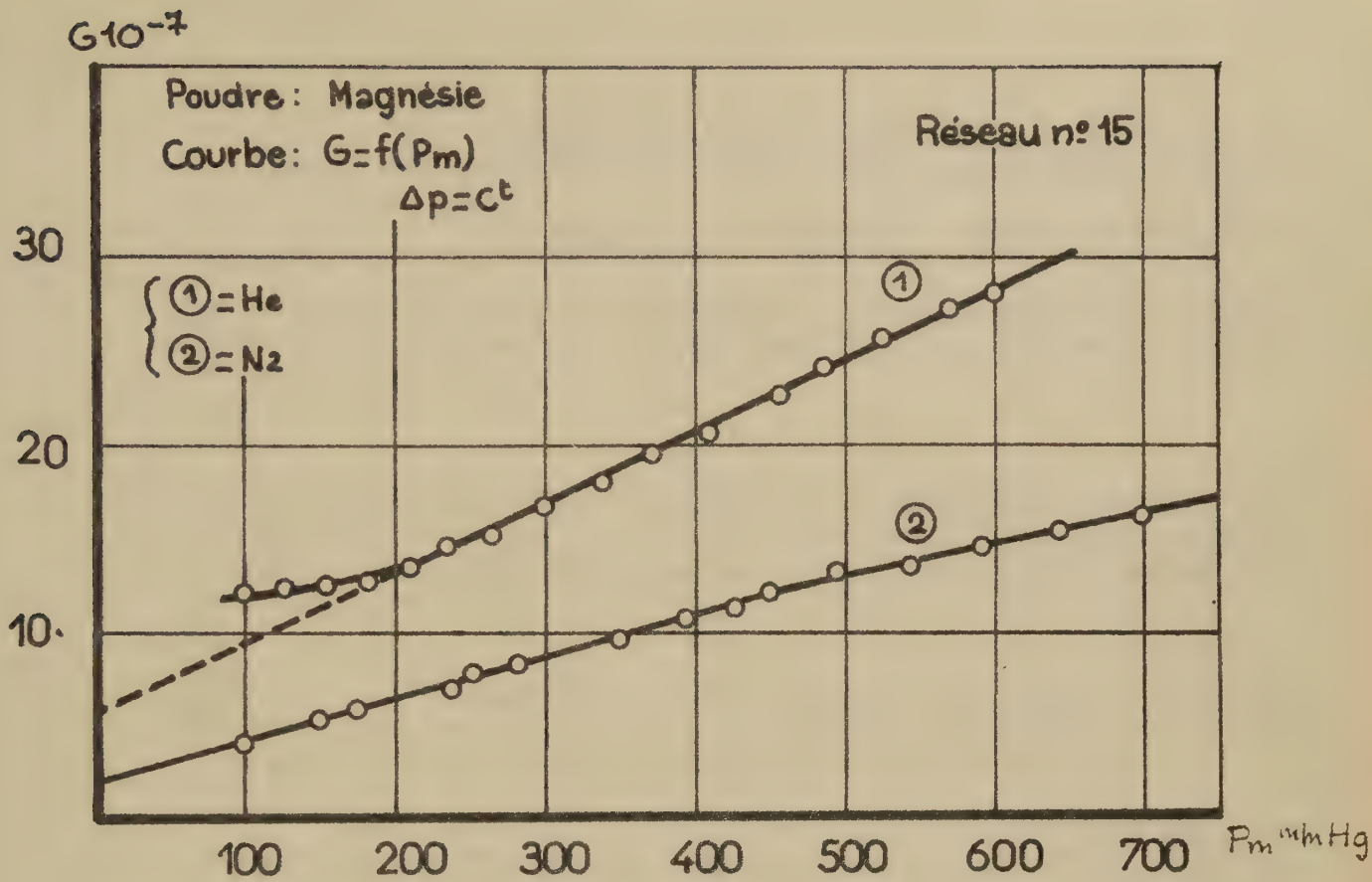
TABLEAU N° IX

Poudres étudiées	Caractéristiques géométriques		Masse Volumique	Poids	Porosités des échantillons analysés			
	L en cm	A en cm ²			ϵ_t	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3
1) Poudre de tungstène	1,95	1,038	19,1	8,733	0,77	0	0	0,77
2) Poudre d'alumine A	2,8	1,038	3,95	6,2918	0,45	0	0	0,45
3) Poudre de Magnésie								
Echantillon I	2,52	1,038	2,315	1,814	0,70	0	0,22	0,60
Echantillon III	0,45	1,038	2,315	0,392	0,64		"	"
Echantillon IV	3,0	1,038	2,315	2,6618	0,63		"	"
4) Alumine B								
Echantillon I	2,8	1,038	3,95	0,4117	0,95		0,79	0,80
Echantillon II	2,3	1,038	3,95	0,4117	0,94		"	"
Echantillon IV	3	1,038	3,95	0,2911	0,96		"	"
5) Alumine C								
	2,5	1,038	3,95	1,8002	0,83	0,55 0,60	0 0	0,62 0,57









Réseaux n° 16 et 17 : pour la poudre d'alumine B.
Ces réseaux sont présentés de la même manière que les réseaux 14 et 15.

Réseau n° 18 : ce réseau est relatif à la poudre d'alumine C.

Le tableau n° X relève les coefficients angulaires "X" et les ordonnées à l'origine Y des courbes de variations de la perméabilité en fonction de la pression moyenne :

$$G = X \bar{p} + Y$$

Sur ce tableau nous avons également reporté les valeurs calculées de la perméamétrie : diamètres de pores et de grains, surfaces massiques. Ces valeurs sont calculées à partir des formules pratiques présentées dans le tableau n° II.

2) Variations de la perméabilité en fonction des pertes de charge pour une pression aval constante proche de celle du vide limite atteint par un groupe de pompage (10^{-3} à 10^{-5} mm de Hg).

Les réseaux de courbes n° 19, 20, 21, 22, 23, relatifs à chaque poudre, nous montrent que les valeurs de la perméabilité restent stables pour une variation de perte de charge variant entre 10 et 50 mm de Hg.

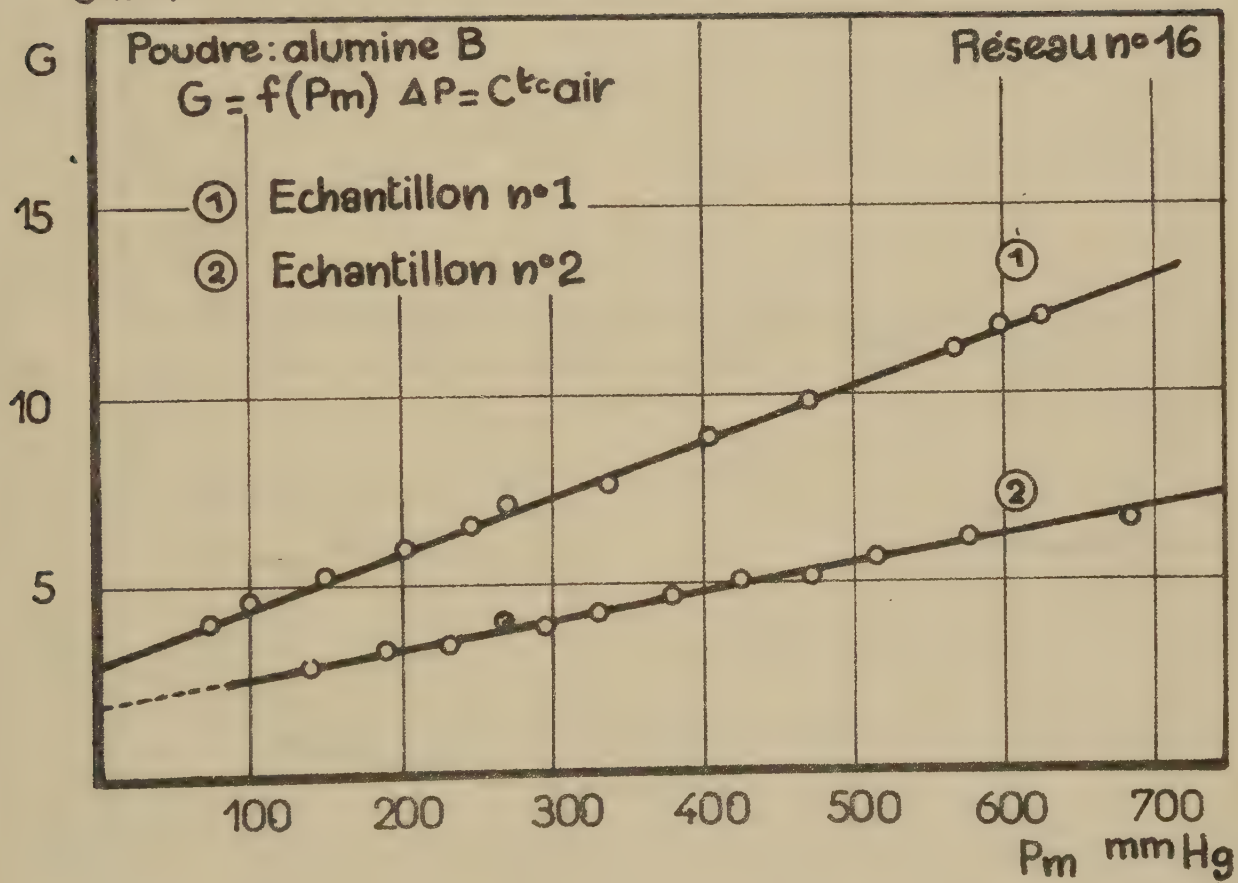
D'après la courbe n° 19, lorsque les pertes de charge décroissent, la perméabilité reste constante. Cependant, à partir d'un seuil de valeur, (valeur de la perte de charge inférieure à 7 mm de Hg), la décroissance de la perméabilité en fonction de celle des pertes de charge est très rapide.

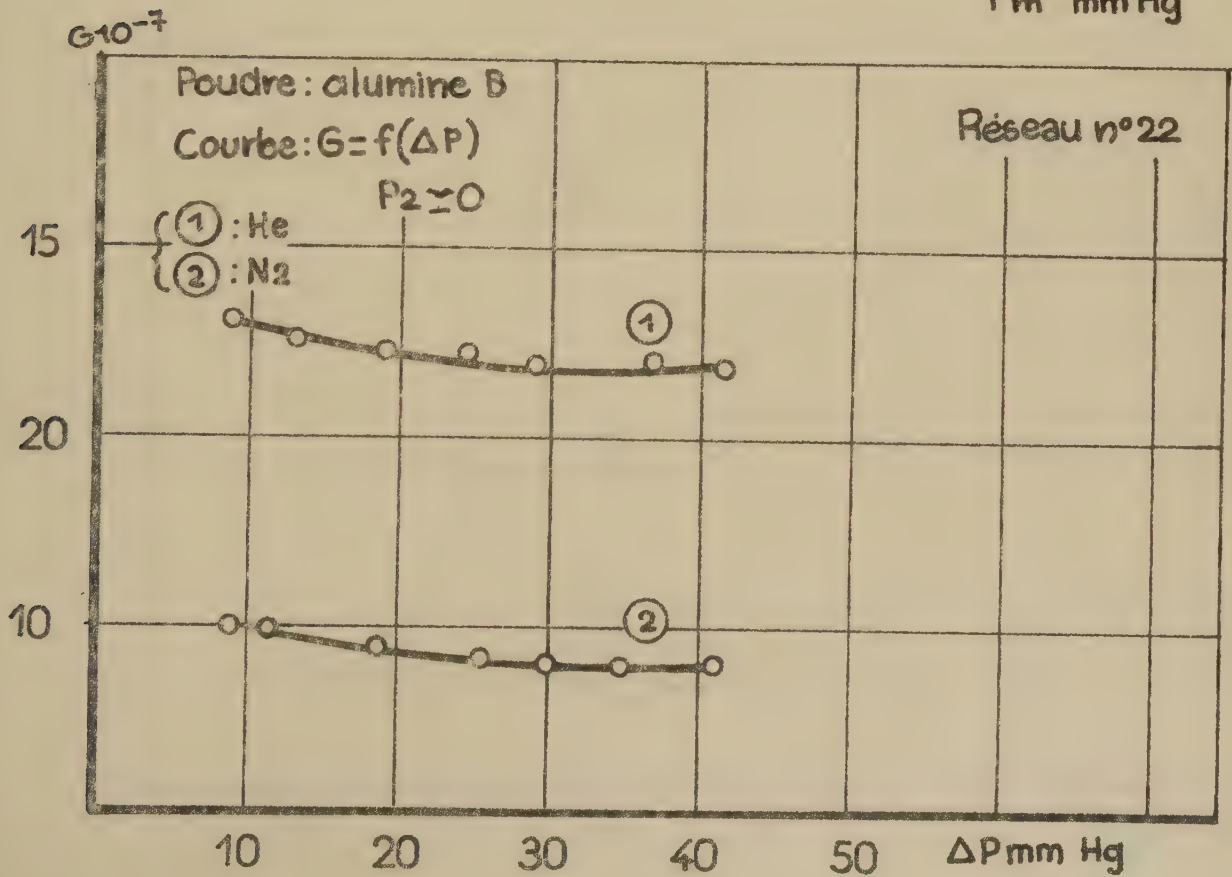
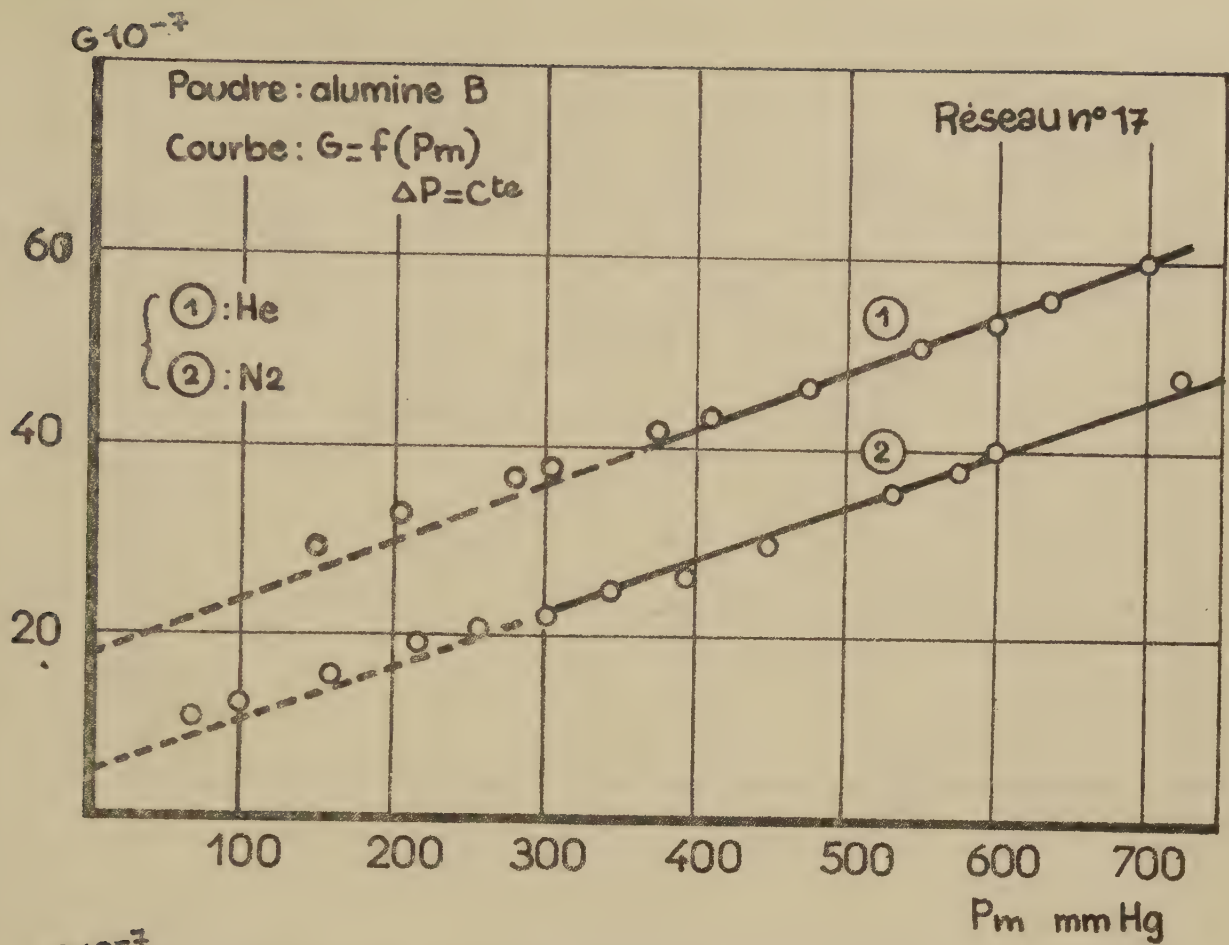
3) Variations de la perméabilité en fonction des pertes de charge pour une pression moyenne constante.

Les réseaux de courbes n° 24, 25, 26 pour les poudres de tungstène, d'alumine A et d'alumine B donnent l'allure générale des variations. Ces courbes montrent que pour une pression moyenne donnée, la perméabilité d'un échantillon poreux reste constante pour des variations de pertes de charge comprises entre 10 et 40 mm de mercure.

4) Variations de la perméabilité en fonction de la pression moyenne et des pertes de charge : $G = f(P, \Delta P)$.

G 10⁻⁷





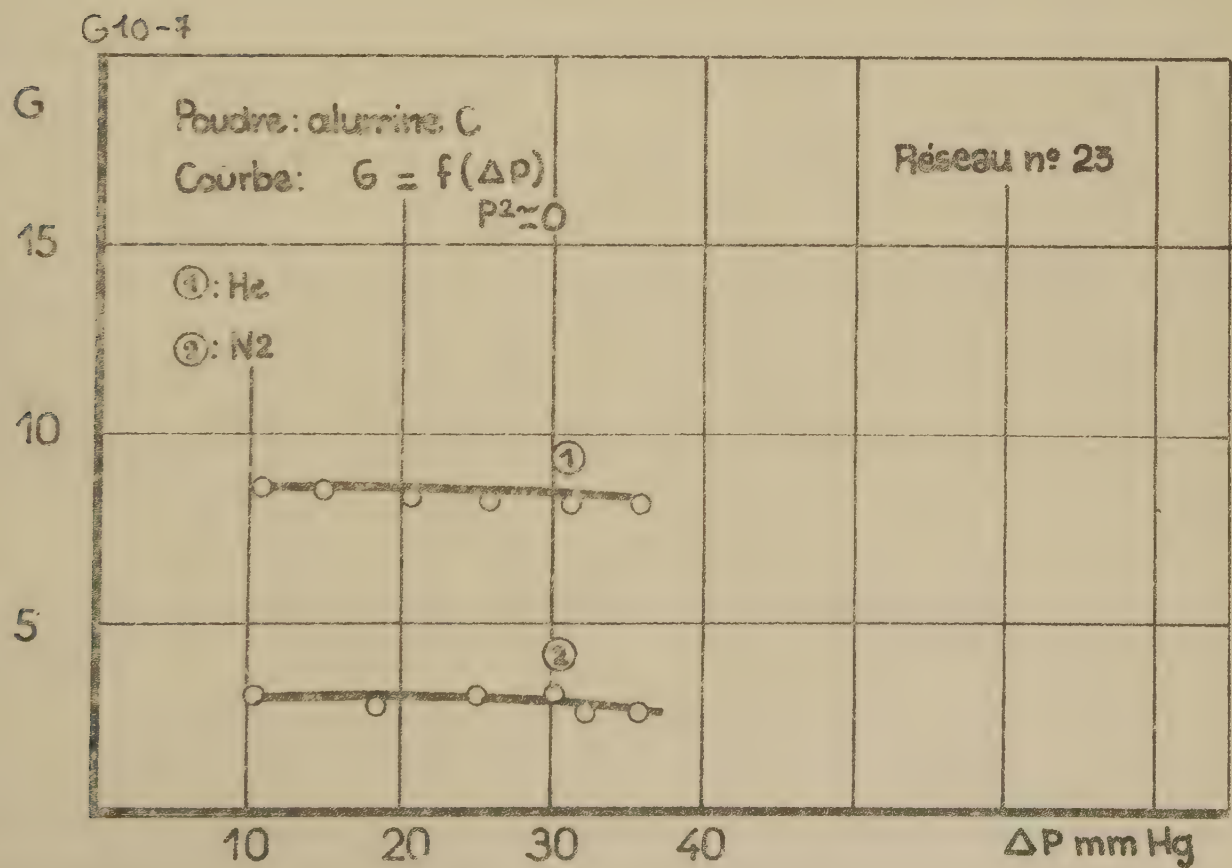
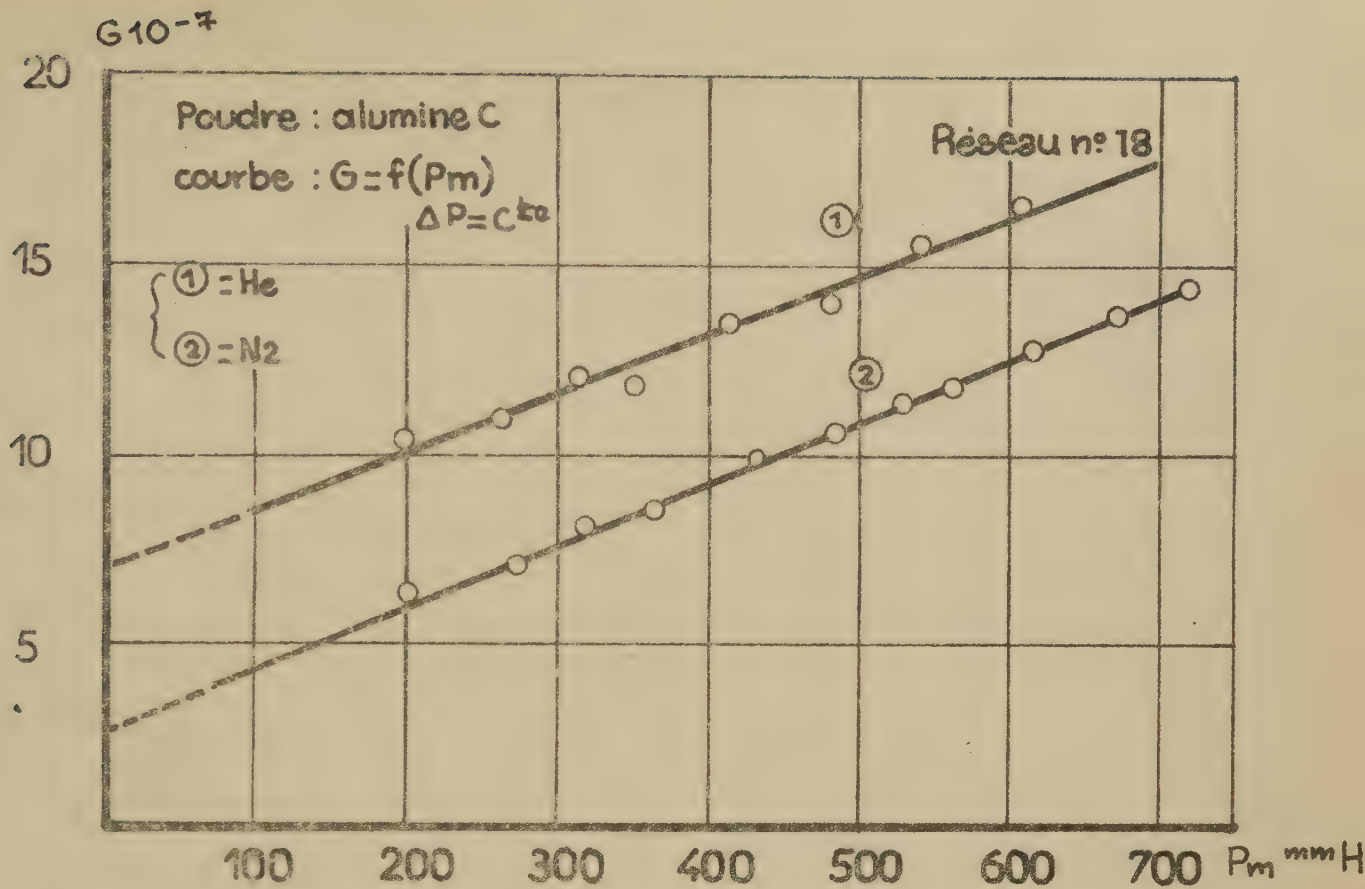
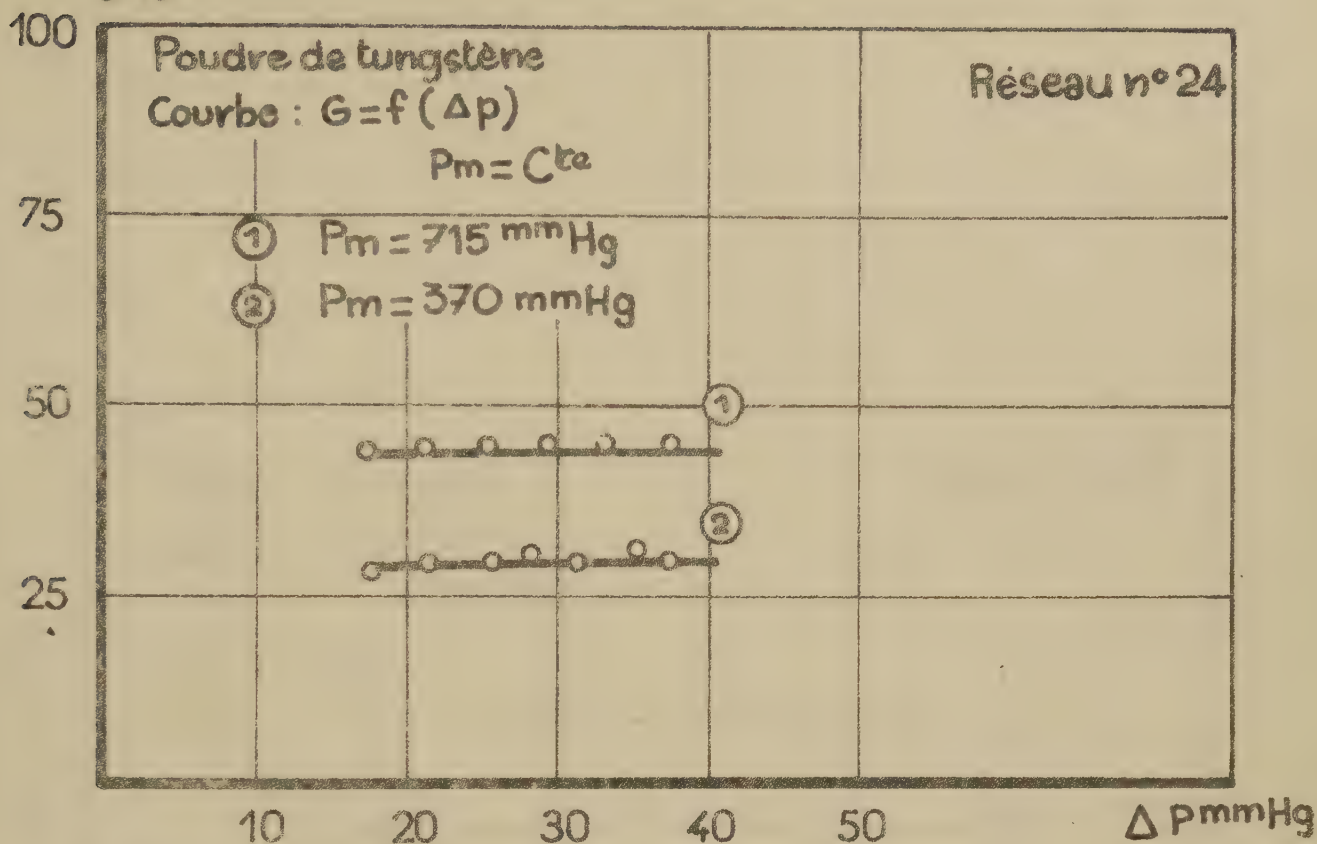


TABLEAU N° X
=====

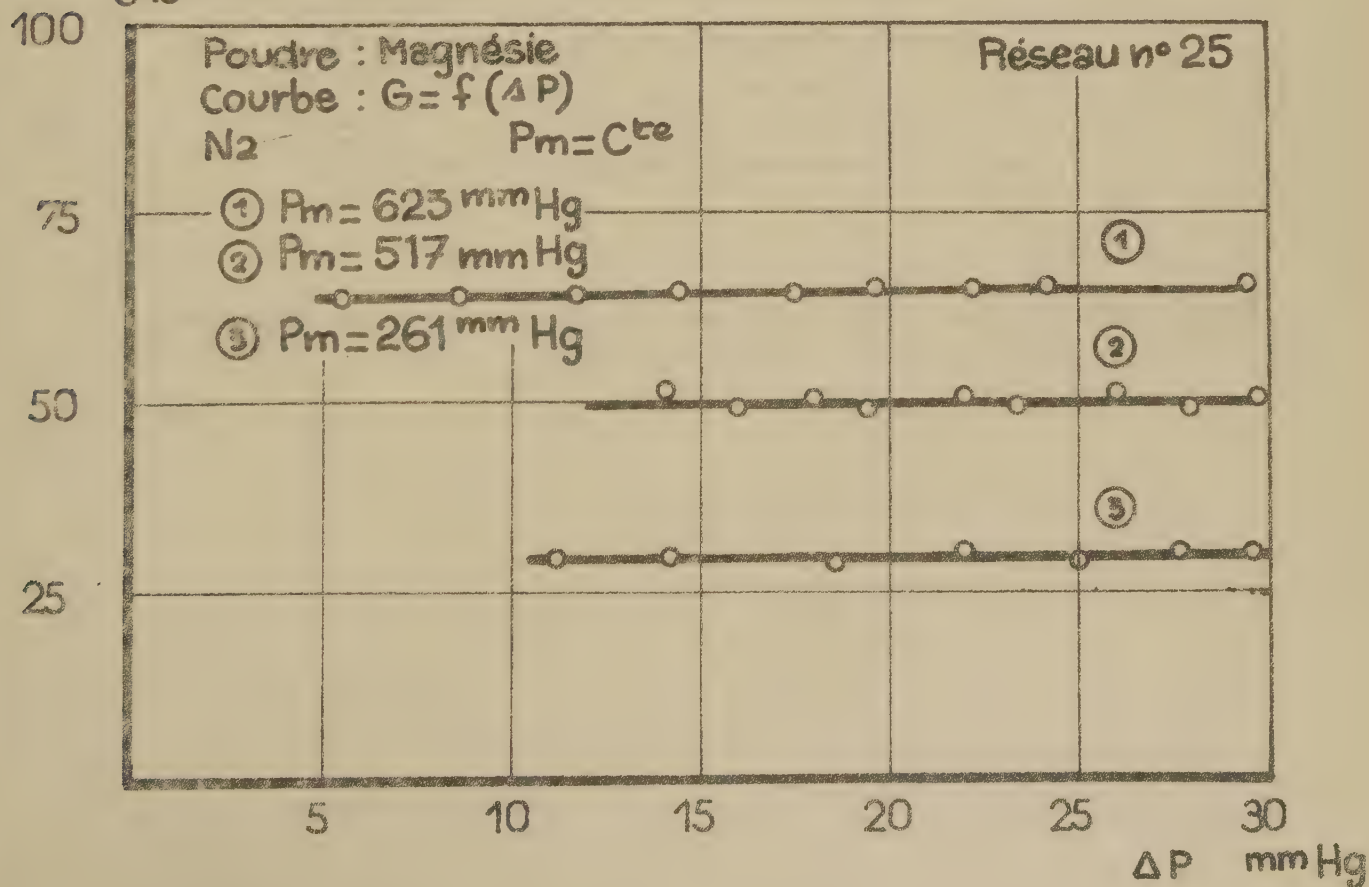
POUDRES ETUDIEES	X	X'	Y	Y'	d^{μ}	ϕ_2^{μ}	S_L	S_M	Gaz d'écou- lement utilisé dans les mesures	Réfé- rences cour- bes
1) <u>ALUMINE A</u>	0,95 0,85	0,91	3 10,5	3,9	25	75	0,24	0,87 1,25	air He	N° 13
2) <u>TUNGSTENE</u>	0,72 0,70 0,65	0,75	7 9 18,5	6,8	5,8	18	0,07	1,26 0,15	air He	N° 12
3) <u>MAGNESIE</u> Echantillon I Echantillon III Echantillon IV	0,8 3 0,16 0,36		6 48 6,1		7,5 4,7 7,4	13,1 22,2			air air N ₂ He	N° 14 N° 15
4) <u>ALUMINE B</u> Echantillon I Echantillon II Echantillon IV	0,15 0,075 0,073 0,63 0,54 0,62	0,078 0,67	3 1,9 5,8 7,5 1,5 17	2,15 6,5	3,7 3,2				air air He N ₂ He	N° 16 N° 17
5) <u>ALUMINE C</u>	0,17 0,15	0,165	2,7 7	2,65	4,6	15			N ₂ He	N° 18

Les valeurs de X' et Y' sont calculées à partir de celles de X et Y établies avec l'hélium

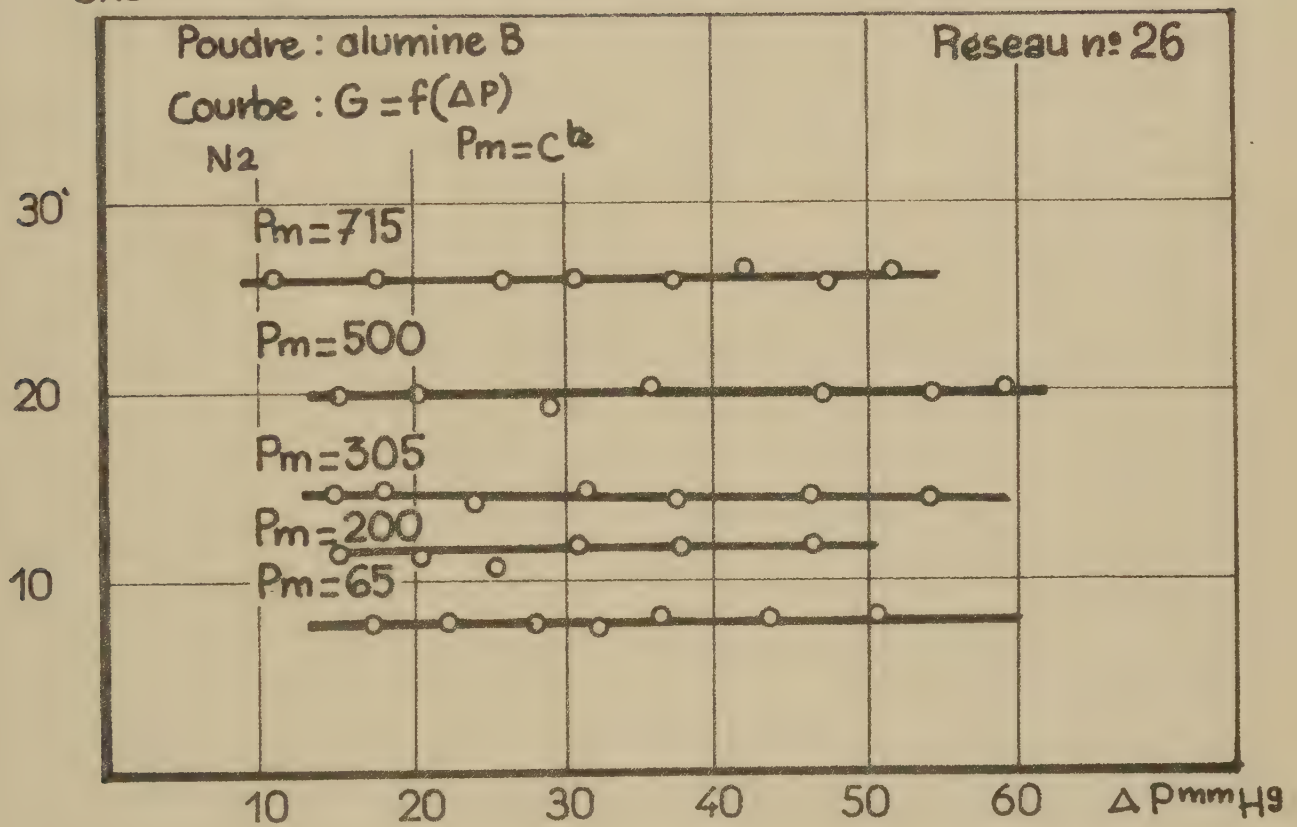
$G \cdot 10^{-7}$



$G \cdot 10^{-7}$

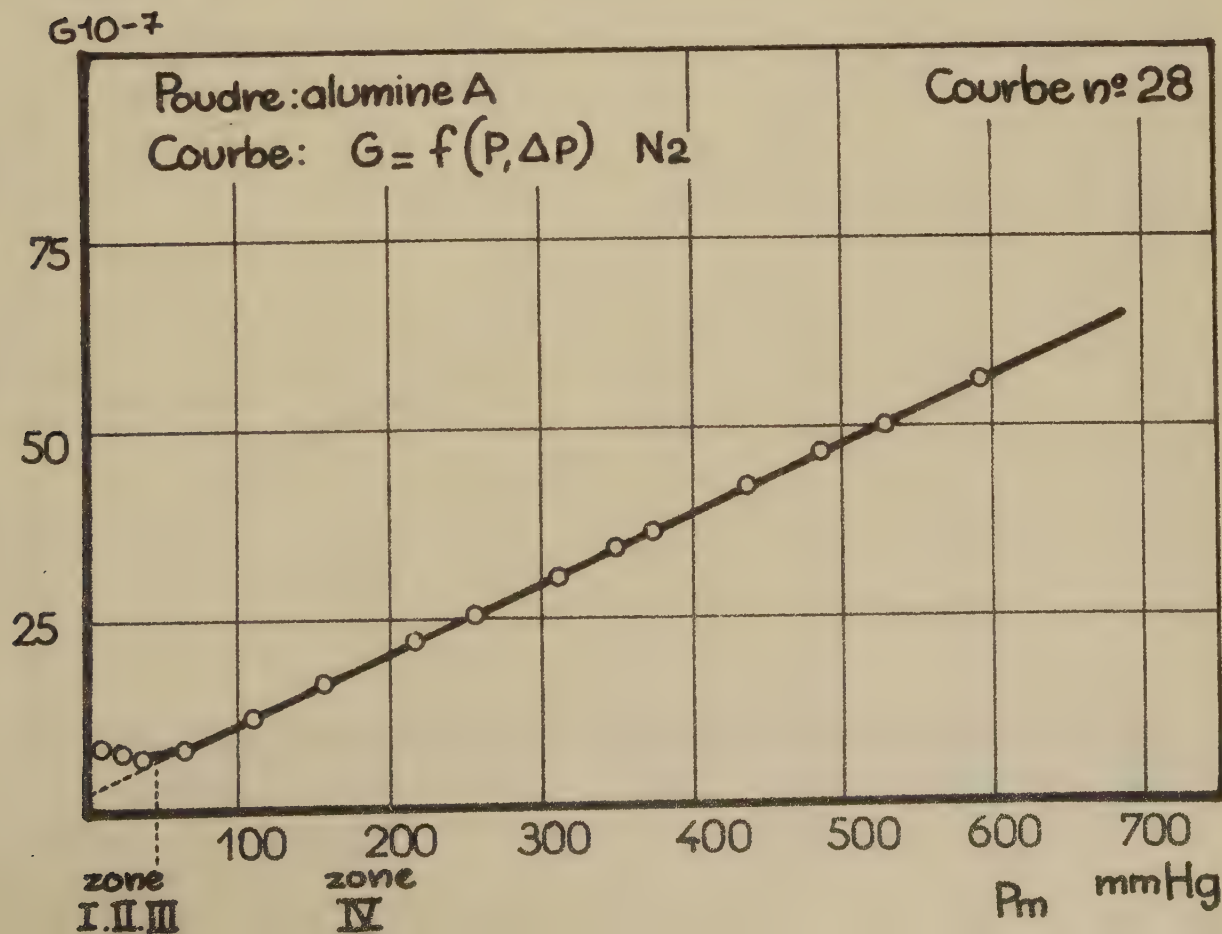
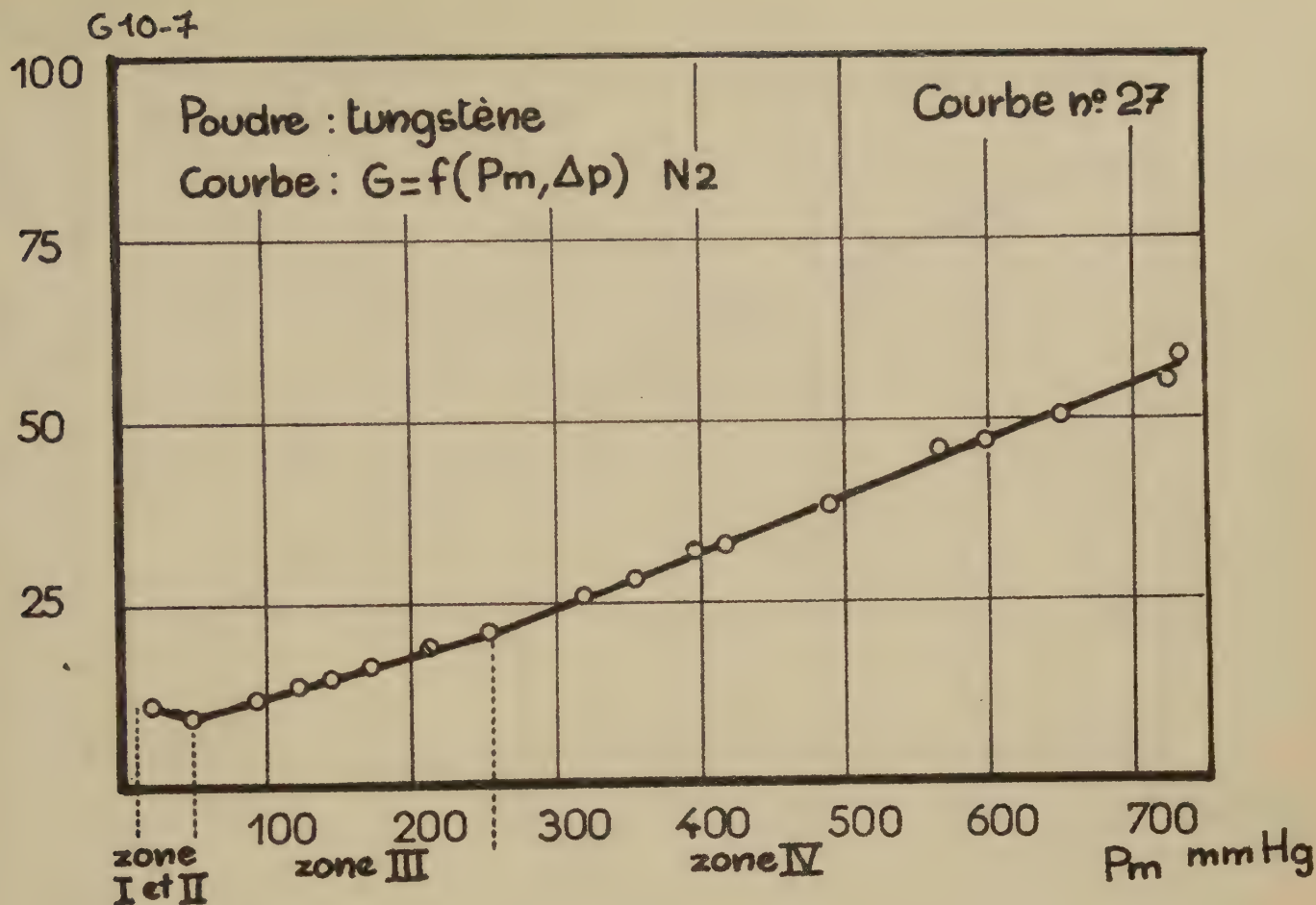


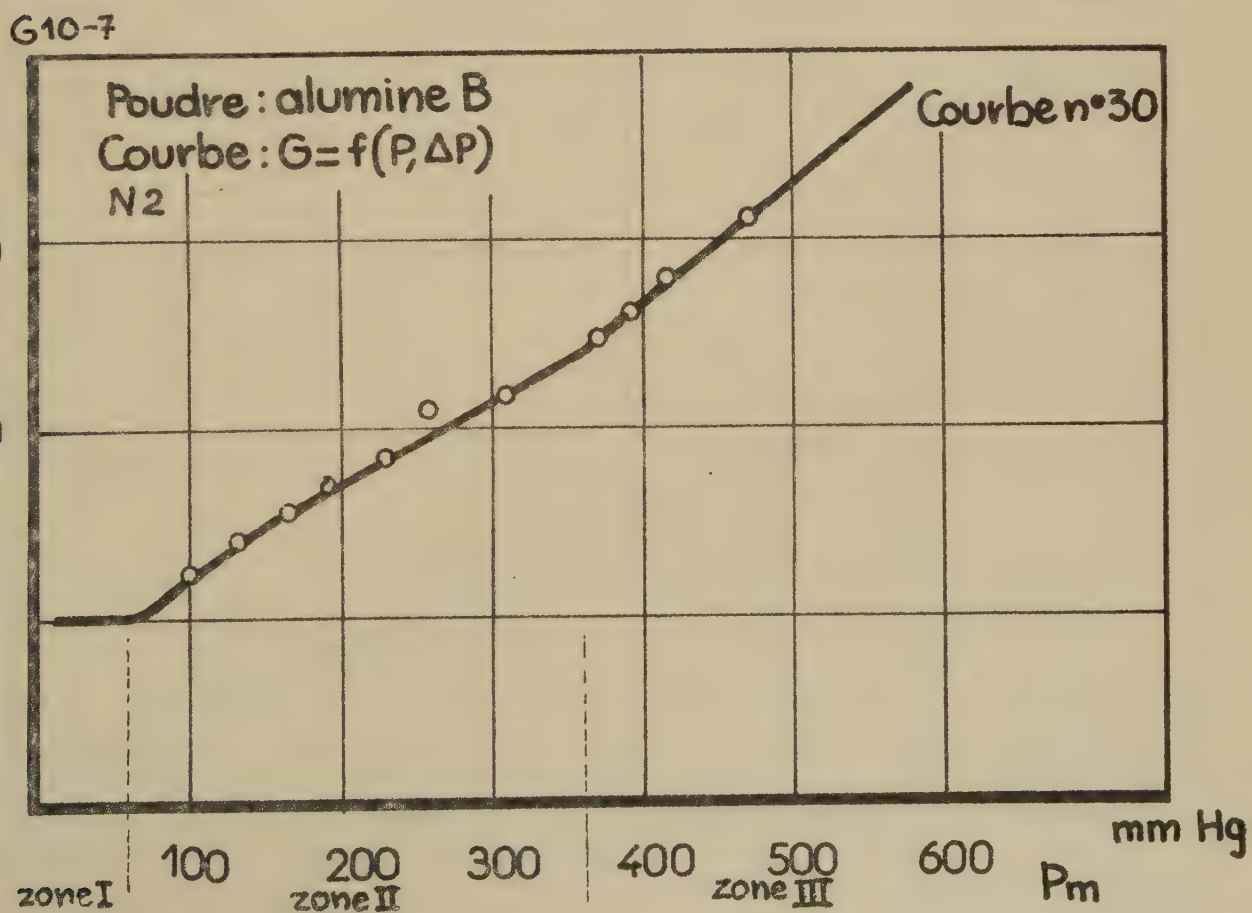
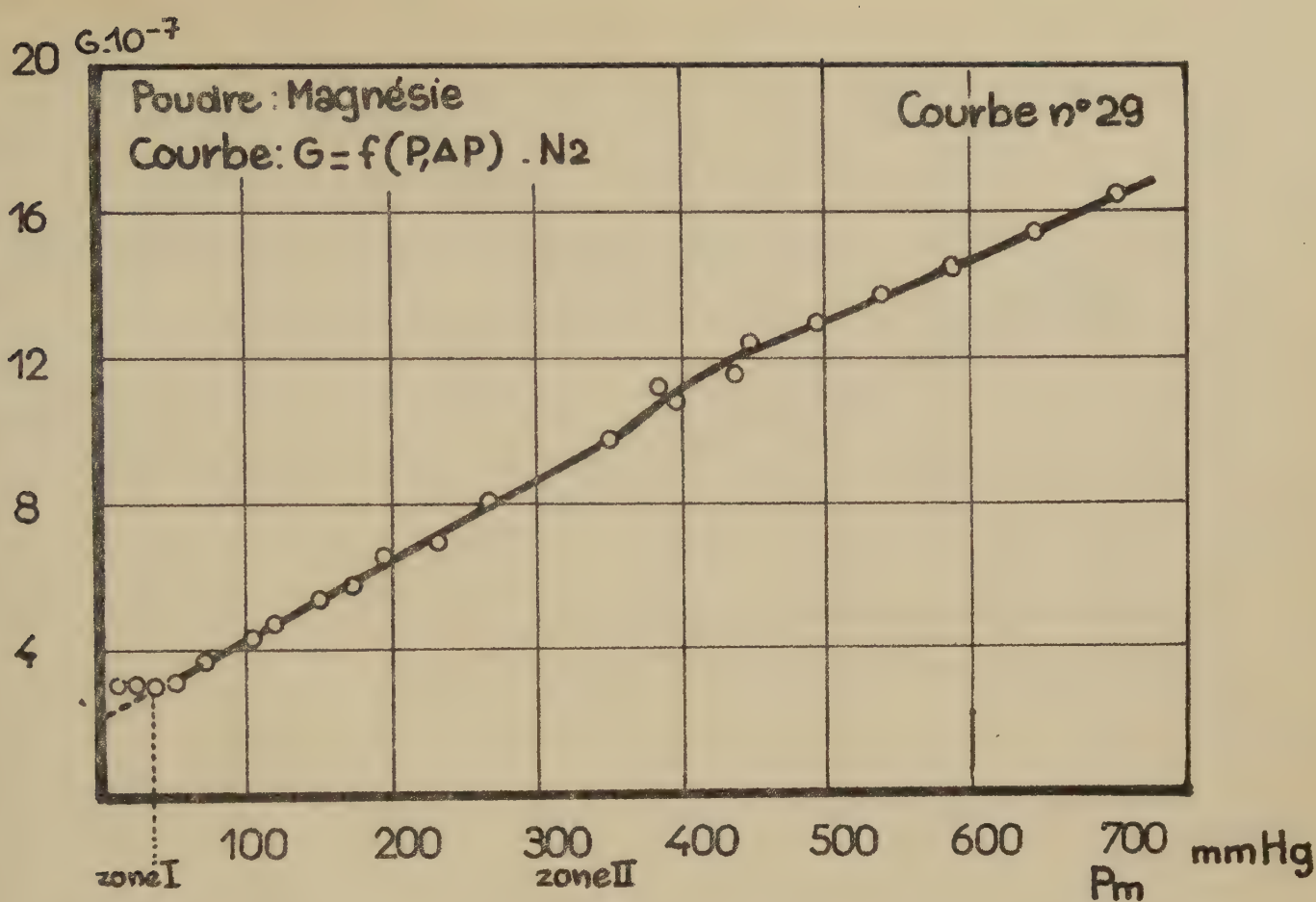
$G \cdot 10^{-7}$



Les courbes n° 27, 28, 29, 30 et 31 donnent pour chaque poudre les variations de la perméabilité en fonction des pressions moyennes et des pertes de charge. Sur ces courbes, nous observons 4 zones, correspondant à la variation de nature des régimes d'écoulement observés au Chap. I page 25.

Les valeurs des pressions moyennes, pour lesquelles un régime d'écoulement est défini, sont variables d'une poudre à l'autre. Elles se déplacent vers les pressions croissantes en fonction de la finesse des poudres analysées (courbes n° 27, 28, 29 et 30).





$G \cdot 10^{-7}$

Poudre : alumine C
Courbe : $G=f(P, \Delta P)$

Courbe n° 31

15

N₂

10

5

P_m mmHg

↑
zone I, II, III

zone IV

$G \cdot 10^{-7}$

Poudre : alumine A
Courbe : $G=f(P, \Delta P)$

Courbe n° 28

N₂

75

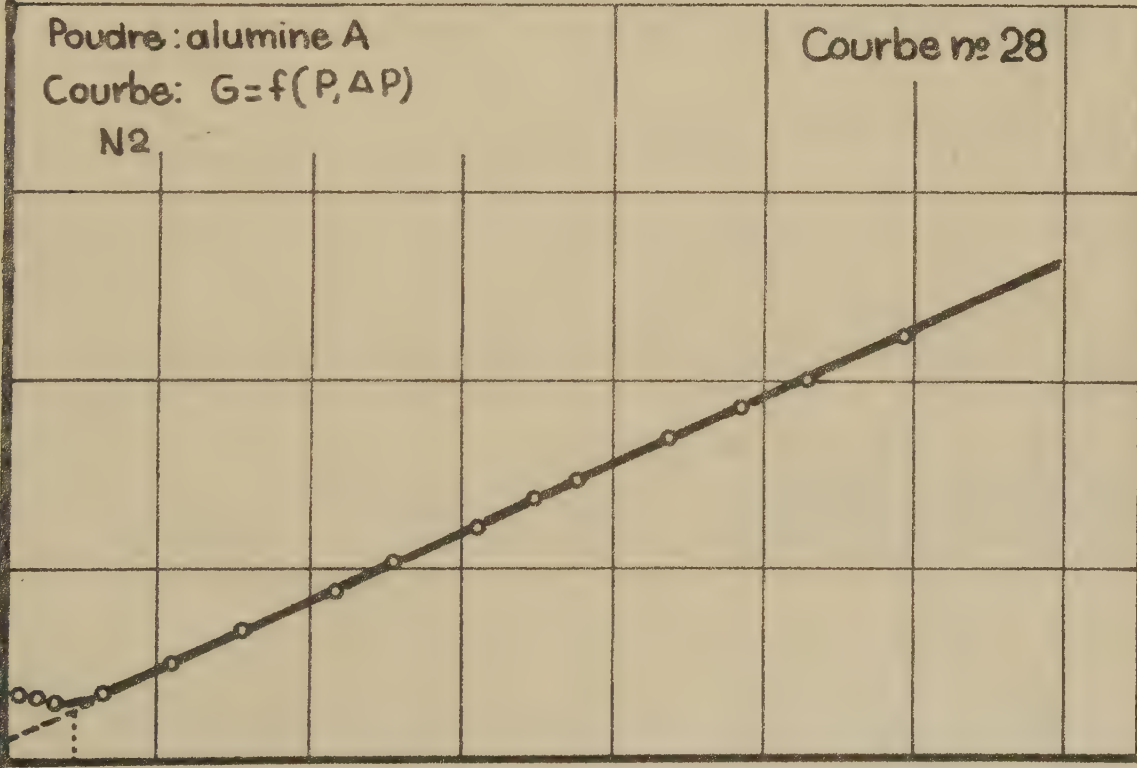
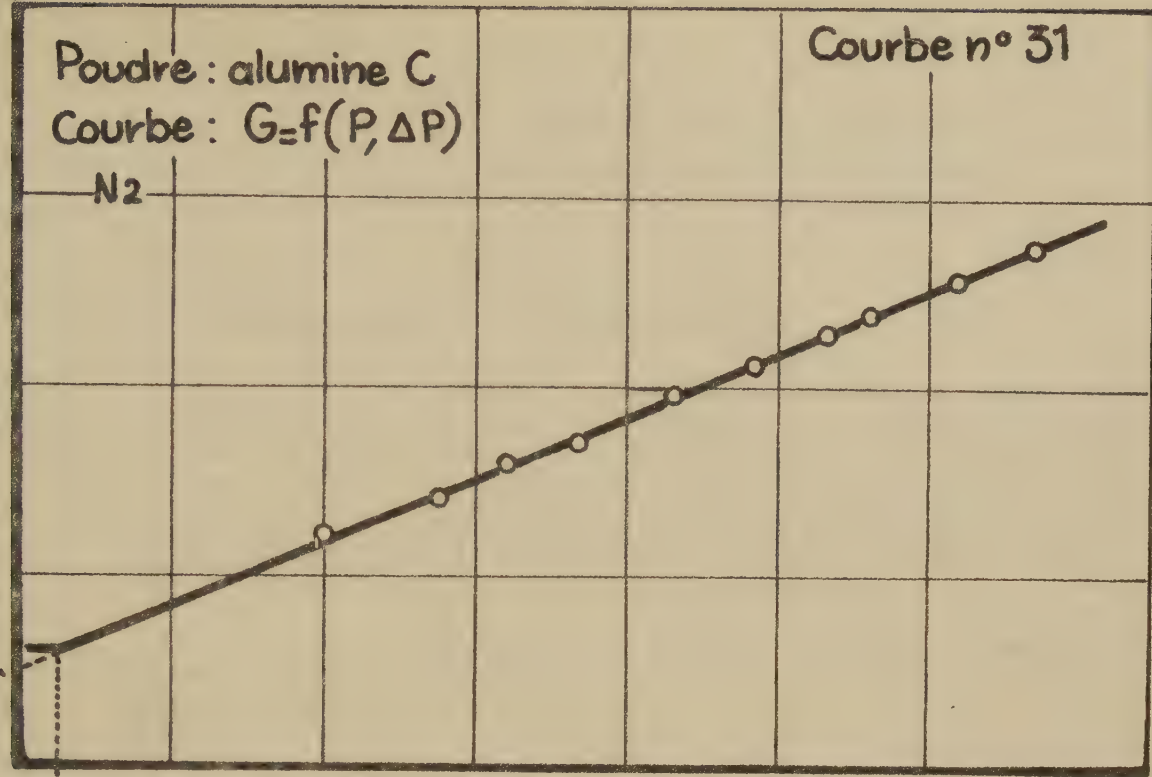
50

25

P_m mmHg

zone I, II, III

zone IV



B - INTERPRETATION DES RESULTATS -

I - VALEURS CALCULEES DE LA PERMEAMETRIE.

Dans ce paragraphe nous effectuons tout d'abord, une comparaison entre les valeurs des paramètres de texture qui ont été mesurées au Chap. III et celles qui ont été obtenues par la perméamétrie. Nous donnons ensuite, une explication sur les écarts constatés entre ces deux groupes de valeurs. Enfin, nous nous efforçons de définir les règles générales de l'interprétation des valeurs calculées de la perméamétrie dans le cas des milieux poreux réels.

1) Comparaison entre les résultats de mesure des paramètres de texture des milieux poreux analysés et les valeurs calculées de la perméamétrie.

Le tableau n° XI donne les résultats de cette comparaison.

2) Explication des écarts observés entre les valeurs calculées de la perméamétrie et celles qui sont mesurées Chap. III.

L'examen du tableau XI nous suggère les questions suivantes :

- Dans quels cas les valeurs calculées de la perméamétrie sont-elles réelles ?

- Si elles ne sont pas réelles, quelle signification peut-on leur donner ?

Pour aborder ces questions, nous distinguons, parmi les valeurs calculées, celles qui correspondent aux dimensions de pores et celles qui expriment les surfaces d'écoulement laminaire et moléculaire.

a) Valeurs calculées des dimensions de pores :

La figure n° 25/ 1,2,3,4 et 5 indique la position des valeurs des diamètres de pores calculés par rapport aux valeurs moyennes des dimensions des populations de pores existants dans les différents milieux poreux analysés.

TABLEAU XI

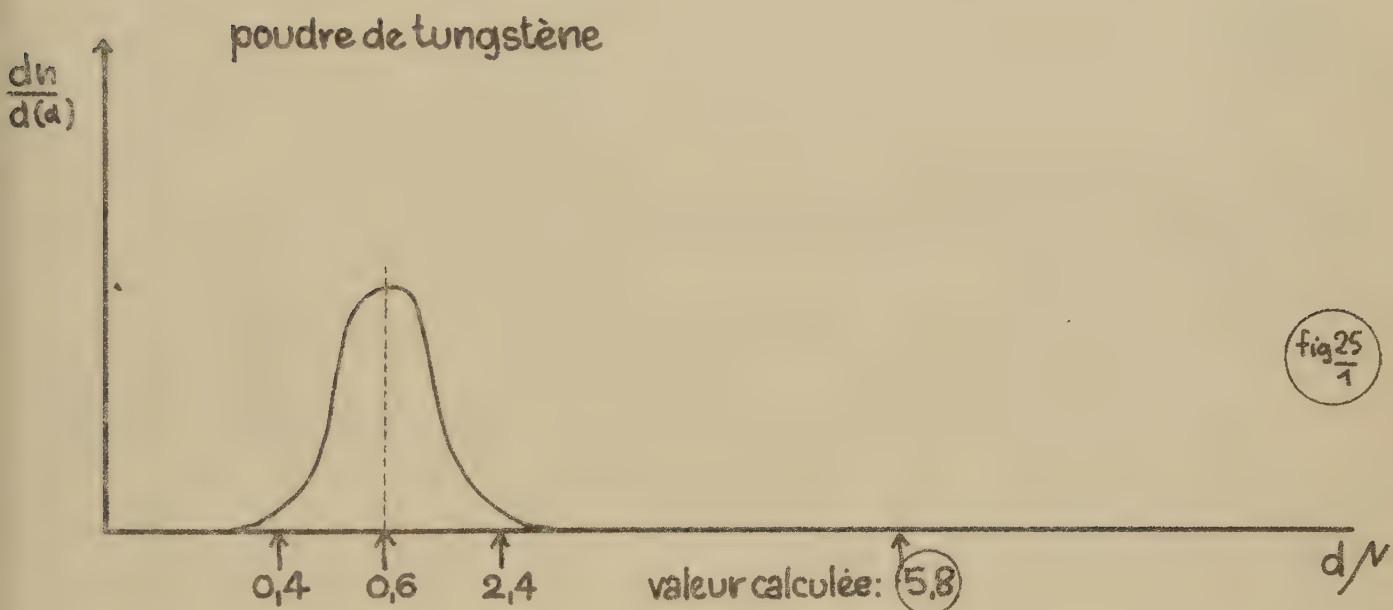
=====

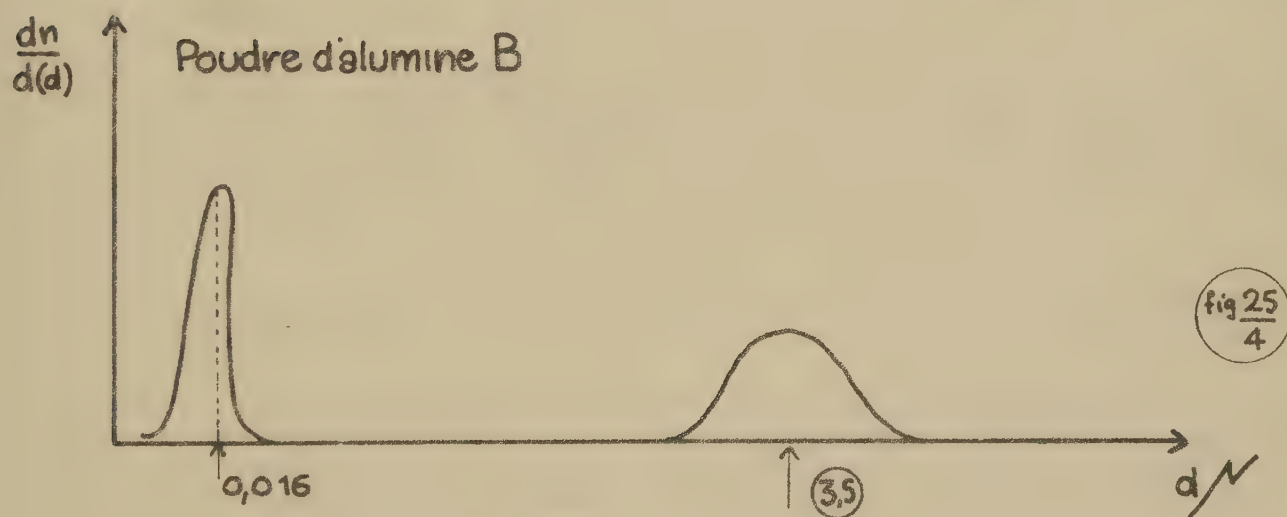
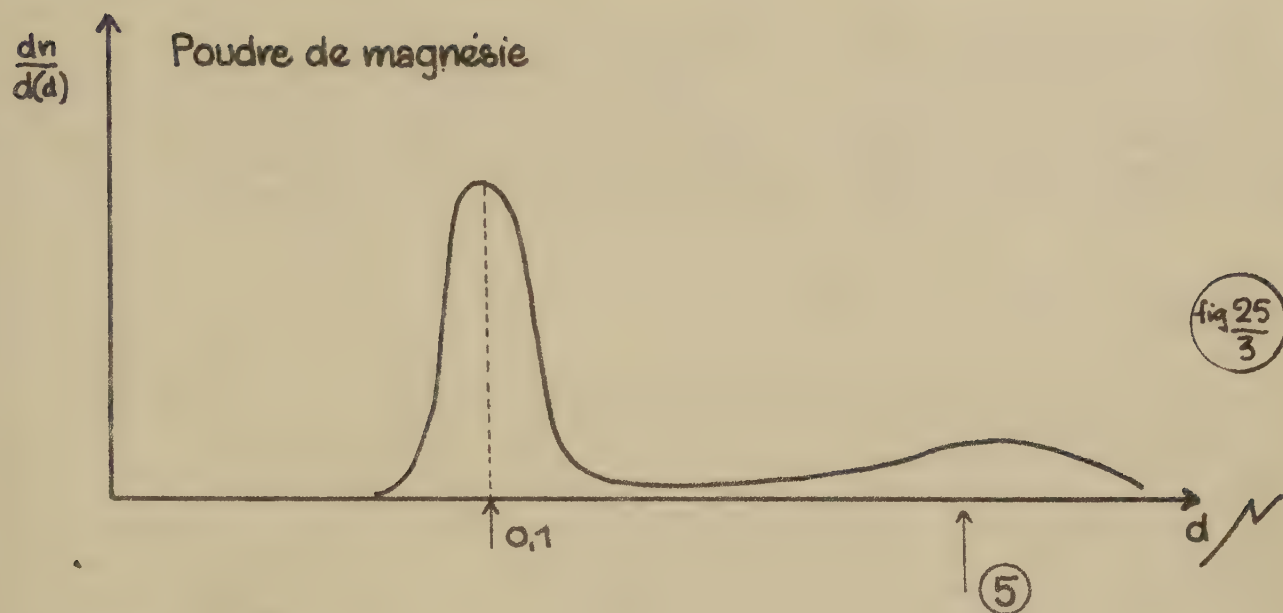
Types de Poudres	Valeurs calculées de la perméamétrie				Valeurs des paramètres caractéristiques des milieux poreux d'après les mesures effectuées au Chap. III.			
	ϕ_2^μ	d^μ	S_L m^2/g^1	S_M m^2/g^1	ϕ_2^μ	d^μ	S_r m^2/g^1	Observations
1) <u>TUNGSTENE</u>	18	5,8	0,07	1,26 0,15	$1,0 < \phi_2$ $< 2,5$ $\phi_2 \approx 1,9$	$0,3 < d$ $< 0,8$	0,15	
2) <u>ALUMINE A</u>	75	25	0,24	0,87 1,25	$10 < \phi_2$ $< 100\mu$ $\phi_2 \approx 60$	$\approx 20 \mu$	3,65	
<u>POUDRES D'AGGLOMERATS</u>								
3) <u>MAGNESIE</u>								
Echantillon III	13,1	4,7			0,30	0,10	10	La valeur de la surface massique ne peut être exprimée par la perméamétrie (voir page 133)
Echantillon IV	22,2	7,4			0,30	0,10	10	Le diamètre des pores, d'après le résultat des mesures Chap. III, est celui des pores inter-agglomérats.
4) <u>ALUMINE B</u>								
Echantillon II	9,6	3,2			0,05	0,005	120	Mêmes observations que pour la poudre de Magnésie.
Echantillon I	11,1	3,7			0,05	0,015		
5) <u>ALUMINE C</u>								
	15	5			25	7	277	La poudre Alumine C étant microporeuse, la surface massique ne peut être calculée par perméamétrie.

S_L : Surface massique intéressée par l'écoulement suivant le régime laminaire.

S_M : Surface massique intéressée par l'écoulement suivant le régime moléculaire de Knudsen.

Valeurs calculées des diamètres de pores
comparées aux valeurs définies par les lois
de répartition de dimensions





Nous différencions sur cette figure, le cas des poudres à une seule population de pores de celui des poudres à deux populations de pores. Le premier cas correspond aux poudres d'alumine A et de tungstène, poudre non microporeuse, sans agglomérats, rugueuse ou non rugueuse. Le deuxième cas est celui des poudres d'agglomérats (magnésie, alumine B) ou de la poudre microporeuse d'alumine C (Fig. 25/ 3,4 et 5).

a₁) Cas des milieux poreux à une seule population de pores.

Poudre de tungstène : Nous admettons pour cette poudre, une loi de répartition des diamètres de pores, complémentaire de celle des tailles de grains (voir tableau XI). Le diamètre de pores calculé par la perméamétrie doit donc être compris entre 0,3 et 0,8 μ . La valeur 5,8 μ trouvée montre que l'échantillon poreux correspondant est sillonné par de nombreux canaux de diamètres variables. Ces canaux ramifiés entre eux ont un diamètre moyen de 5,8 μ . Ils assurent l'essentiel de l'écoulement suivant le régime laminaire. Leurs dimensions ne suivent vraisemblablement pas une loi de répartition.

Poudre alumine A : Nous avons observé pour cette poudre, une loi de répartition de diamètres de pores, mal définie. La valeur calculée par la perméamétrie est incluse dans les limites correspondant aux diamètres maxima et minima des pores. Elle se situe du côté des plus grandes valeurs (Fig. 25/2).

a₂) Cas des milieux poreux à double population de pores.

Les figures 25/3,4 et 5 indiquent les positions des diamètres calculés par rapport aux valeurs moyennes des répartitions de tailles de pores. Pour la poudre de magnésie, les populations de pores sont vraisemblablement communes. Les plus grandes valeurs de l'une, celles des pores inter-agglomérats, correspondent aux plus petites valeurs de l'autre, celles des pores extra-agglomérats. Par contre, pour les poudres d'alumine B et d'alumine C, les populations de pores sont distinctes, nettement distinctes pour l'alumine C. Pour les milieux poreux à deux parties (Chap. I page 33) les pores sont groupés en macropores

$$\frac{d}{\lambda} > 10 \quad \text{et en micropores} \quad \frac{d}{\lambda} < 10 \quad .$$

Les écoulements qui s'effectuent dans ces milieux poreux sont conformes au régime laminaire dans les macropores et au régime diffusionnel dans les micropores. La valeur relative de ces écoulements est exprimée par le diamètre calculé de la perméamétrie qui est égal, d'après la théorie classique (tableau n° II) à :

$$(1) \quad d = \frac{D_L}{\sum D_i}$$

D_L : coefficient de diffusion relatif à l'écoulement suivant le régime laminaire. (valeur de D_L définie au tableau n° II).

$\sum D_i$: est, dans le cadre de la théorie classique égale à :

$$\sum D_i = D_G$$

D_G : coefficient de diffusion relatif à l'écoulement de glissement limite.

Dans le cas des milieux poreux réels, $\sum D_i$ se traduit par la relation suivante :

- écoulement suivant le régime de glissement limite (Chap. I) dans les macropores.
- + - écoulement suivant le régime transitoire dans les micropores pour lesquels
- + $1 < \frac{d}{\lambda} < 10$
- écoulement suivant le régime de diffusion de KNUDSEN dans les micropores pour lesquels
- + $\frac{d}{\lambda} < 1$
- écoulement suivant le régime de diffusion superficielle dans les conditions de température et de pressions favorables à ce type de diffusion

= des régimes diffusionnels

La relation n° 1 montre que, pour les poudres à deux parties, le diamètre calculé est intermédiaire entre les diamètres moyens des deux populations de pores. Les cas suivants peuvent se produire :

1er cas : $D_L \gg \sum D_i$

La population des macropores est, en nombre et en valeurs de diamètres, la plus importante de toutes les populations existantes. Cette population de macropores ne suit pas toujours une loi de distribution dans le cas où elle correspond à des canaux ramifiés dans l'échantillon poreux. C'est ce que nous observons en général avec les poudres d'agglomérats et notamment avec les poudres de magnésie et d'alumine B.

Par contre, pour la poudre microporeuse d'alumine C, la valeur calculée du diamètre de pores correspond à la valeur moyenne de la population des macropores. Ce résultat s'explique si l'on admet que l'écart existant entre les deux populations de pores oriente la majeure partie de l'écoulement dans les macropores.

2ème cas : $\Sigma D_i \gg D_L$

L'écoulement suivant les régimes de diffusion est, en valeur, supérieur à l'écoulement suivant le régime laminaire de POISEUILLE. Ce cas se réalise lorsque le libre parcours moyen gazeux tend à être commensurable avec les diamètres des pores les plus grands de la population de pores existante.

L'interprétation effectuée ci-dessus, n'est valable que si nous admettons avec la théorie classique que l'association des macropores et des micropores est assurée en parallèle (Chap. I page 35). Dans le cas où elle est en série, le diamètre calculé tend à s'identifier à celui de la valeur moyenne de la population de pores la moins nombreuse et ayant les tailles de pores les plus petites. Nous avons expérimentalement vérifié cette propriété en superposant dans un même lit de poudre l'alumine A et l'alumine B. Nous avons observé (mesure n° 32) que la valeur du diamètre calculée était influencée par l'existence de la zone intermédiaire créée dans l'échantillon considéré par le mélange des poudres qui constitue une tranche d'épaisseur variable.

b) Valeurs calculées des surfaces.

b₁) Milieux poreux à une seule population.

Les différences observées sur le tableau n° XI entre les valeurs calculées de la surface et celles qui sont mesurées par la méthode B.E.T. se traduisent par les inégalités suivantes :

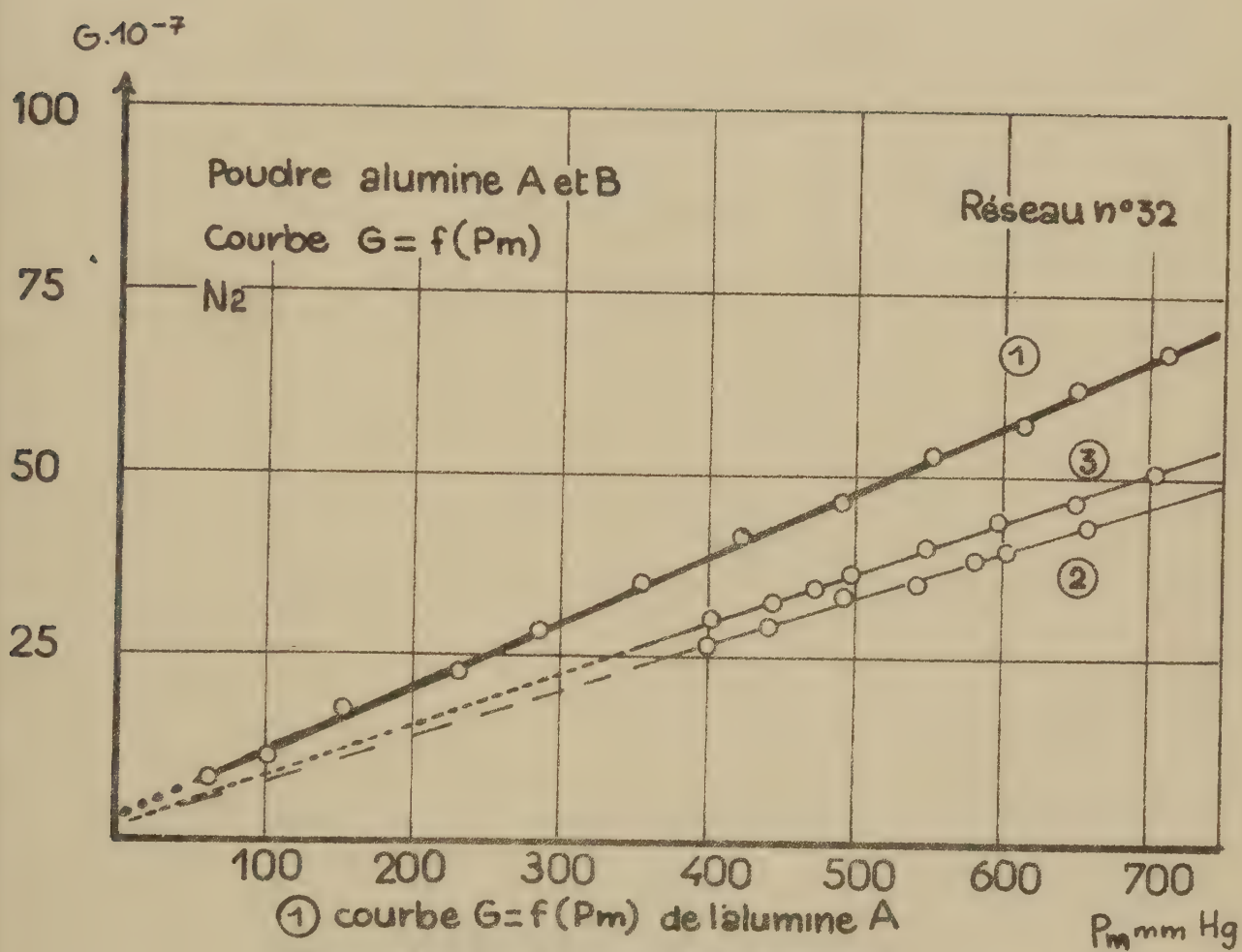
- Pour la poudre non rugueuse de tungstène :

$$S_M \gg S_r$$

- Pour la poudre rugueuse d'alumine A.

$$S_M < S_r$$

Ces inégalités apparaissent contradictoires. En effet, pour la poudre de tungstène, la surface intéressée par l'écoulement moléculaire dépend des valeurs des paramètres F_1 et F_2 de l'équation de KOZENY et CARMAN (Chap. I page 36). Nous remarquons (Fig. n° 26) que ces fonctions n'ont plus de sens pour des porosités totales supérieures à 0,60. La porosité de la poudre de tungstène égale à 0,77 est due à



① courbe $G = f(P_m)$ de l'alumine A

② courbe $G = f(P_m)$ de l'alumine B

$\Delta p = c^t$
③ courbe $G = f(P_m)$ de l'alumine A et de l'alumine B
superposée dans un même lit

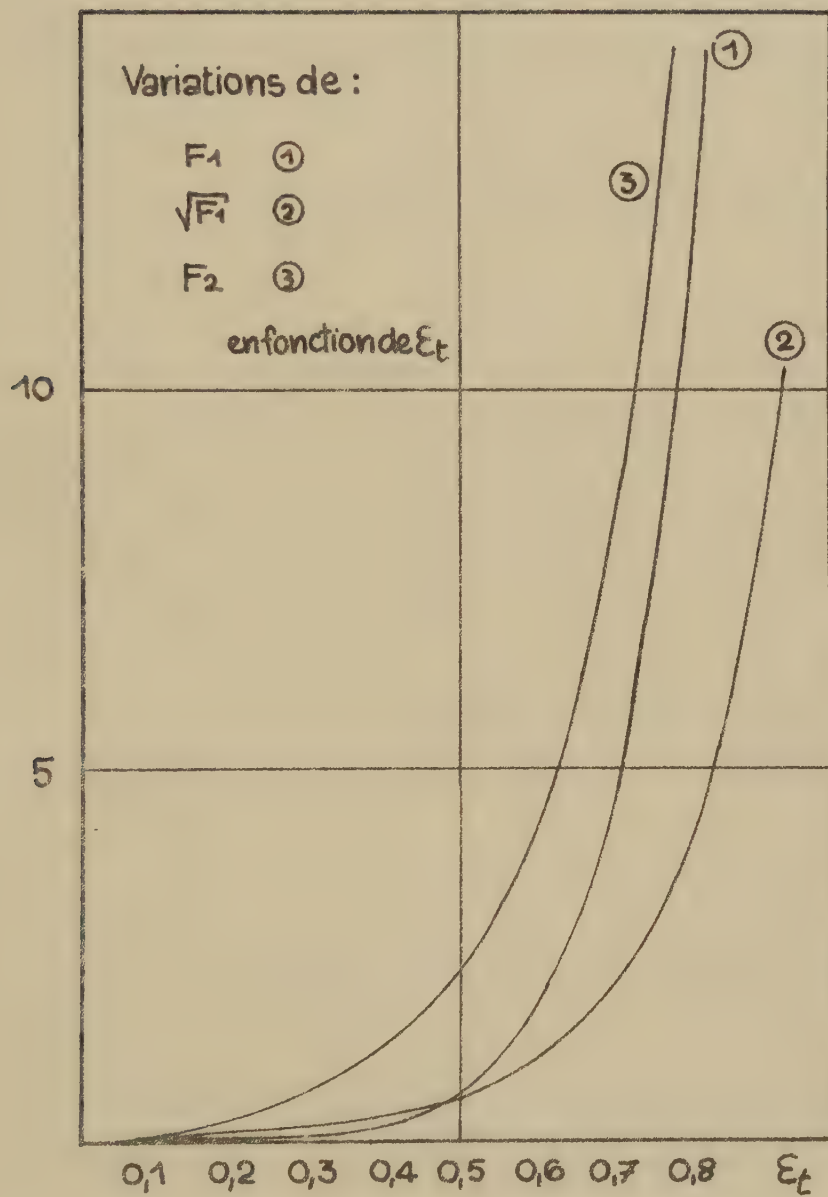


fig.26

la présence des canaux qui ramifient l'échantillon constitué par cette poudre.

Pour la poudre d'alumine A, l'inégalité ci-dessus s'explique par la rugosité de la poudre ($\Psi = 150$) et par l'anisotropie d'un milieu constitué de grains dont les dimensions ne suivent pas une loi de répartition.

b₂) Milieu poreux à deux populations de pores.

Les valeurs calculées des surfaces n'ont aucun sens puisque l'écoulement dans de tels milieux n'est pas conforme à l'équation de KOZENY et CARMAN.

3) Règles générales de l'interprétation des valeurs calculées de la perméamétrie.

Nous faisons dans ce paragraphe, la synthèse des résultats obtenus et essayons de dégager les règles générales de l'interprétation des valeurs calculées de la perméamétrie pour des milieux poreux réels. Nous distinguons deux cas fondamentaux, celui des diamètres de pores et celui des surfaces calculées. Nous examinons chaque cas, d'abord pour les milieux poreux à une seule partie, ensuite pour des milieux poreux à deux parties.

a) Valeurs calculées des diamètres.

Nous interprétons les valeurs calculées des diamètres par rapport à la présence ou à l'absence d'un régime laminaire d'écoulement dans le milieu poreux considéré.

a₁) Cas où l'écoulement laminaire est observé.

Cet écoulement est mis en évidence par rapport aux viscosités des deux gaz avec lesquels les relevés de perméabilité ($G = f(P_m)$ avec $\Delta P = C^{te}$) ont été faits.

Milieu poreux à une partie :

Les valeurs calculées des diamètres de pores sont réelles si les deux conditions suivantes sont respectées :

1ère condition : le rapport $\frac{d_m}{\lambda}$ est tel que : $\frac{d_m}{\lambda} > 10$

d_m : étant le diamètre de pores pouvant être considéré comme le plus petit de la population de pores considérée. (Fig. n° 25/1 et 2)

2ème condition : Le théorème de DUPUITS (26) est vérifié.

Ces deux conditions signifient que l'écoulement dans le milieu considéré suit le régime normal : laminaire et de glissement limite (Chap. I page 30) et qu'il a lieu, d'après le théorème de DUPUITS, dans un milieu isotrope où la porosité est uniforme.

Nous notons que, pour la poudre d'alumine A, la première condition est respectée, alors que la deuxième ne l'est pas. La poudre de tungstène ne satisfait pas à ces deux conditions puisque le rapport $\frac{d_m}{\lambda}$ est tel que :

$$\frac{d_m}{\lambda} < 10 < \frac{d_M}{\lambda}$$

d_M : étant le diamètre de pores pouvant être considéré comme le plus grand de la population de pores considérée.

Par ailleurs, la porosité de ce milieu n'est pas uniforme.

Dans le cas où, pour cette poudre, la porosité est uniforme, le diamètre calculé serait inférieur à la valeur moyenne de la répartition des diamètres de pores. En effet, dans l'expression du diamètre calculé :

$$d = \frac{D_L}{\sum D_i}$$

Nous remarquons que $\sum D_i$ n'est pas égal à :

$$\sum D_i = D_G$$

avec D_G : coefficient de diffusion de l'écoulement par glissement limite mais que :

$$\sum D_i = D_G + D_K$$

Milieu poreux à deux parties :

Dans la généralité des cas, les deux conditions ci-dessus posées ne sont pas respectées. La première condition peut toujours (Fig. 25/3,4,5) être satisfaite alors que la seconde qui réclame l'uniformité de la porosité ne l'est pas. Les valeurs calculées du diamètre dans les milieux poreux à deux parties ne sont pas réelles.

La valeur du diamètre calculée : $d = \frac{D_L}{\sum D_i}$

est intermédiaire entre les valeurs moyennes des répartitions de dimensions de pores correspondant aux populations existantes. Elle se

rapproche de la valeur moyenne de la population de pores qui est la plus nombreuse et qui a les dimensions les plus grandes. Dans le cas où le milieu poreux comporte des fissures (milieux consolidés) ou des canaux (milieux inconsolidés) la valeur calculée de "d" est voisine de celle du diamètre maximum de ces fissures ou de ces canaux.

a₂) Cas où l'écoulement laminaire n'est pas observé.

La courbe de perméabilité reste linéaire (existence d'un régime transitoire) ou ne le reste pas (présence unique d'un régime d'écoulement moléculaire). Dans les deux cas, les diamètres calculés n'ont pas de sens, ils décroissent et tendent à être nuls lorsque le régime d'écoulement dans l'ensemble du milieu poreux est celui défini par KNUDSEN.

b) Valeurs calculées des surfaces.

Les deux conditions présentées dans le paragraphe (a1) ci-dessus définissent les cas où les surfaces calculées sont réelles. A ces conditions, nous devons en ajouter une troisième qui nous est imposée par la théorie classique (21) : les poudres ne doivent pas être rugueuses.

Les valeurs calculées des surfaces ne peuvent être discutées comme les valeurs des diamètres correspondants.

Par contre, les valeurs calculées des diamètres et des surfaces (d et S_M) peuvent être comparées à celles qui sont mesurées : d' et S_r.

d' : est la valeur dominante des diamètres de la ou des populations de pores existantes.

S_r : est la surface réelle calculée par la méthode B.E.T.

Nous distinguons les 5 cas suivants :

$$b_1) \begin{cases} d = d' \\ S_M = S_r \end{cases}$$

La poudre n'est ni rugueuse, ni microporeuse (S_M = S_r). L'écoulement s'effectue suivant un régime normal et les conditions définies au paragraphe a1 sont respectées, le milieu poreux est donc en une seule partie : échantillon constitué de grains ni rugueux, ni microporeux, sans agglomérats.

$$b_2) \begin{cases} d = d' \\ S_M < S_r \end{cases}$$

La poudre est rugueuse (S_M < S_r) non microporeuse puisque

$d = d'$. Elle ne comporte pas d'agglomérats. Ce cas se rapproche de celui de la poudre d'alumine A.

$$b_3) \begin{cases} d \approx d' \\ S_M \ll S_r \end{cases}$$

Si $S_M \ll S_r$ la poudre est microporeuse. Toutefois, comme $d \approx d'$ l'écoulement dans les micropores est négligeable par rapport à celui qui a lieu dans les macropores. Nous avons en effet :

$$d = \frac{D_L}{D_G + D_K}$$

avec $D_K \approx 0$. La microporosité concerne des pores nombreux mais très petits. L'écart de tailles entre les micropores et les macropores explique la raison pour laquelle l'essentiel de l'écoulement s'effectue dans les macropores.

Ce cas est celui de la poudre microporeuse d'alumine C dont les diamètres de pores intergranulaires ont été évalués à $0,004 \mu$. (Chap. III, page 102).

$$b_4) \begin{cases} d > d' \\ S_M > S_r \end{cases}$$

La poudre n'est ni rugueuse, ni microporeuse et ne présente pas d'agglomérats puisque : $S_M > S_r$.

L'échantillon correspondant est ramifié par des canaux dans lesquels s'effectue l'essentiel de l'écoulement puisque $d > d'$. L'existence de ces canaux explique la non uniformité de la porosité. Cette dernière, comme dans le cas du tungstène, est supérieure à 0,48. Les trop grandes valeurs des paramètres F_1 et F_2 (Fig. n° 26), de l'équation de KOZENY et CARMAN expliquent l'inégalité existant entre la surface calculée S_M et la surface réelle S_r .

$$b_5) \begin{cases} d < d' \\ S_M < S_r \end{cases}$$

C'est le cas d'un milieu poreux idéal. En effet, s'il est à une seule partie, il ne présente pas de canaux à travers lesquels s'oriente l'essentiel de l'écoulement laminaire ($d < d'$). Il en est de même, s'il est à plusieurs parties. Dans ce dernier cas, la valeur de l'inégalité existant entre d et d' exprime la qualité du milieu poreux considéré.

EN RESUME :

Les valeurs calculées de la perméamétrie n'apportent par elles-mêmes que la seule possibilité d'effectuer une comparaison entre milieux poreux semblables à condition d'utiliser une méthode de mesure unique, avec un appareillage et un protocole expérimental identique. Le gaz d'écoulement employé est commun, les relevés de perméamétrie sont effectués dans des limites de pressions moyennes et pour des valeurs de perte de charge qui sont égales. La comparaison des milieux poreux ne peut être faite qu'avec les valeurs calculées des diamètres.

Si les valeurs calculées sont comparées à des valeurs identiques mesurées par des techniques de mesure différentes, elles confirment et complètent les résultats établis par ces techniques.

Les paragraphes "a" et "b" ci-dessus définissent les modalités des comparaisons susceptibles d'être effectuées.

II - REGIME DE DIFFUSION DE KNUDSEN.

L'expression du coefficient de diffusion de KNUDSEN (Chap. I page 26):

$$(2) \quad D_1 = \frac{1}{3} \bar{v} \delta d$$

ne permet pas d'expliquer les paliers de l'écoulement moléculaire observés sur les réseaux de courbes n° 20, 21, 22, 23. En effet, par rapport aux concentrations croissantes, la perméabilité d'un échantillon devrait varier linéairement. La différence existant entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques nous a amené à analyser le mécanisme de la diffusion moléculaire et à proposer une expression plus complète du coefficient de diffusion. Nous tenons compte à ce sujet des effets d'adsorption et de désorption qui ont lieu au niveau des parois de pores et de l'influence de l'espace des pores sur les vitesses réelles de déplacement des molécules.

Au Chap. I, nous avons décrit (p. 27) le mécanisme de la diffusion moléculaire qui peut être associé à celui de la diffusion superficielle si les conditions de température sont favorables. Dans ce paragraphe, nous établissons tout d'abord, une relation plus complète du coefficient de diffusion moléculaire de KNUDSEN. Nous vérifions ensuite l'application de cette relation dans le cadre de la théorie classique. Enfin, à partir de la relation établie, nous donnons une interprétation à la perméabilité par diffusion moléculaire telle que nous l'avons observée expérimentalement.

1) Valeur du coefficient de diffusion de l'écoulement moléculaire de KNUDSEN.

Considérons, dans un milieu poreux, un régime d'écoulement moléculaire permanent. A un instant donné, la concentration gazeuse par unité d'aire de section droite d'entrée des pores (Fig. n° 27) est égale à δc . Soit Δt le temps mis par l'ensemble des molécules correspondant à cette concentration pour traverser complètement un échantillon poreux dont l'épaisseur ΔL est égale à l'unité.

Si nous admettons que les molécules sont indépendantes les unes des autres dans leurs mouvements, chacune d'elles va heurter, en moyenne " $\bar{n}$ " fois les parois des pores. Chaque choc dure le temps t_1 égal au temps du collage.

$$(3) \quad t_1 = t_0 \exp \left[\frac{E_0 - \alpha \frac{n}{n_s}}{RT} \right]$$

La distance parcourue entre chaque choc est égale à la dimension moyenne des pores. Si " v " est la vitesse de déplacement des molécules, la durée d'un parcours est égale à :

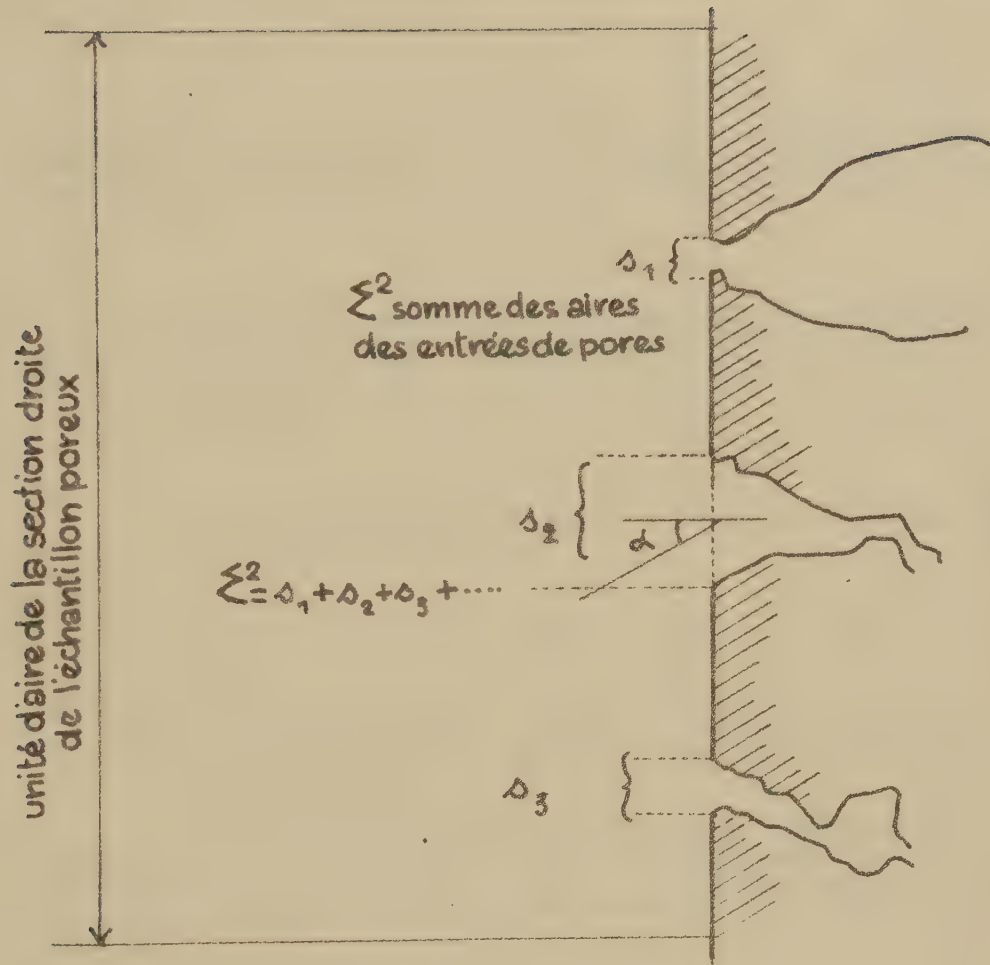


fig.27

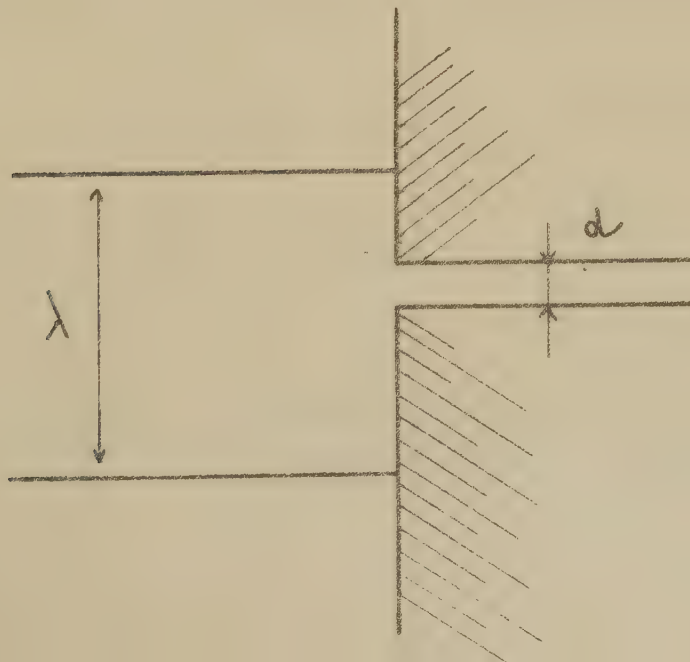


fig.28

$$(4) \quad t_2 = \frac{d}{v}$$

Par suite, le temps mis par le nombre des molécules correspondant à la concentration " δc " pour traverser l'échantillon poreux est égal à :

$$(5) \quad \Delta t = \eta (t_1 + t_2)$$

Si nous admettons que le nombre de chocs " η " molécules-parois est proportionnel à l'épaisseur de l'échantillon, cet intervalle de temps est égal à :

$$(6) \quad \Delta t = \eta (t_1 + t_2) \Delta L$$

La perméabilité moléculaire correspondante dans l'échantillon poreux peut alors s'écrire :

$$(7) \quad G = \frac{\delta c}{\Delta t} \cdot \frac{\Sigma^2}{\eta (t_1 + t_2)} \cdot \frac{\delta c}{\Delta L}$$

Σ^2 : est l'aire de la section droite de l'entrée des pores par unité d'aire de section droite de l'échantillon poreux (Fig. n° 27).

La concentration δc correspond, à un instant donné, aux nombres des molécules qui franchissent les entrées de pores. Cette concentration est reliée avec celle qui est extérieure à l'échantillon par la relation :

$$(8) \quad \delta c = \beta \Delta c$$

β : est un coefficient qui dépend de la probabilité d'entrée et du rapport qui existe entre les diamètres des entrées de pores et le libre parcours moyen des gaz d'écoulement.

Le coefficient β est maximum si le rapport $\frac{d}{\lambda}$ est tel que :

$$\frac{d}{\lambda} = 1$$

Dans ce cas, nous avons :

$$\beta = P_i$$

P_i : probabilité d'introduction.

D'après la théorie cinétique des gaz, la probabilité d'introduction est égale à $\frac{1}{3}$.

MONTE CARLO (39) précise que cette probabilité est égale (Fig. n° 27) au cosinus de l'angle formé par la direction suivie par la molécule, lors de son entrée dans le pore considéré et la normale à la section droite d'entrée de ce pore.

Lorsque les diamètres des pores sont inférieurs aux libres parcours moyens, le coefficient β est proportionnel à la probabilité d'introduction P_i et à la valeur du rapport $\frac{d^2}{\lambda^2}$ (fig. n° 28).

Nous écrivons :

$$(9) \quad \beta = \frac{d^2}{\lambda^2} \quad P_i = \frac{1}{3} \quad \frac{d^2}{\lambda^2}$$

L'expression finale du coefficient de perméabilité de l'écoulement par diffusion moléculaire de KNUDSEN s'écrit, en tenant compte de la portion d'espace où s'effectue réellement la diffusion (coefficient α) :

$$(10) \quad G = K \frac{\Delta C}{\Delta L} = \frac{\alpha \beta \Sigma^2}{\eta_L (t_1 + t_2)} \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

Le coefficient de perméabilité "K" est égal au coefficient de diffusion apparent D_{K1} (Chap I page 24). Nous avons :

$$(11) \quad K = D_{K1} = \frac{\alpha \beta \Sigma^2}{\eta_L (t_1 + t_2)}$$

Le coefficient de diffusion vrai s'écrit :

$$(12) \quad D_{K2} = \frac{D_{K1}}{\alpha} = \frac{\beta \Sigma^2}{\eta_L (t_1 + t_2)}$$

- α : portion d'espace où s'effectue la diffusion moléculaire.
- β : coefficient définissant la probabilité d'introduction des molécules dans un milieu poreux.
- t_1 : temps de collage.
- t_2 : temps correspondant à la durée du déplacement d'une molécule entre deux chocs successifs.
- η_L : nombre de chocs molécules-parois par unité d'épaisseur de l'échantillon poreux considéré.

La valeur de " η " est exprimée expérimentalement ou théoriquement. BROWN (40), OATLEY (41), BERMAN (42) et LUND (42) ont effectué l'étude expérimentale de la diffusion moléculaire en s'attachant à la détermination de la conductance de conduits courts de formes géométriques complexes. Leur méthode permet de mesurer la probabilité de transmission définie par le rapport :

$$P = \frac{N}{N_0}$$

N : nombre de molécules qui ont traversé le modèle.

N_0 : nombre de molécules qui ont pénétré dans le modèle à l'origine.

La probabilité de transmission est égale au facteur de CLAUSING (43).

$$P = \frac{U_r}{U_A}$$

U_r : vitesse d'écoulement à travers l'échantillon.

U_A : vitesse d'écoulement du gaz se présentant aux orifices d'entrée.

La valeur de " η " peut également être théoriquement prévue. DAVIS (39) utilisant la méthode de calcul de MONTE CARLO (39) calcule la probabilité de transmission et la valeur de " η ".

Il se base sur les hypothèses suivantes :

- L'écoulement moléculaire est stable.
- Les molécules franchissent uniformément les orifices d'entrée. La probabilité d'entrée est celle exprimée ci-dessus avec la définition du coefficient β .
- Les molécules gazeuses se réfléchissent sur les parois des pores, rugueuses à l'échelle moléculaire, suivant la loi de la réflexion définie par KNUDSEN (15).

La détermination de " η " par les méthodes théoriques ou pratiques exige le choix d'un modèle, elle ne tient pas compte des mécanismes d'adsorption et de désorption. Elle offre l'intérêt de donner leurs vraies valeurs aux coefficients de forme et de tortuosité des modèles classiques. Les auteurs précités se sont attachés à exprimer la conductance moléculaire dans des conduits de formes géométriques complexes. Ils avaient le souci de définir les meilleures conditions dans lesquelles le vide pouvait être assuré dans des enceintes métalliques de formes variées. Ils n'ont pas essayé, semble-t-il, d'adapter les résultats de leurs travaux aux cas des milieux poreux.

2) Application du coefficient de diffusion moléculaire aux cas traités par la théorie classique.

L'expression du coefficient de diffusion que nous avons établie, ci-dessus, demande à être vérifiée. C'est ce que nous faisons, dans ce paragraphe, pour les milieux poreux uniformes assimilés aux modèles des empilements de sphères et aux modèles des faisceaux de capillaires.

Si, avec la théorie classique, nous négligeons les énergies d'activation dans le mécanisme du déplacement moléculaire, le coefficient de diffusion apparent est égal à :

$$(13) \quad D_{K1} = \frac{\alpha \beta \Sigma^2}{\eta \frac{d}{V}}$$

avec le modèle des empilements de sphères, nous avons :

$$\begin{aligned} d &= 4m \\ \Sigma^2 &= 16m^2 \quad \text{avec} \quad m = \frac{\epsilon}{S_M (1-\epsilon)} \\ \alpha &= \epsilon_t \end{aligned}$$

$$\text{d'où : (14)} \quad D_{K1} = \frac{\beta}{\eta} \cdot 4 \cdot \frac{\epsilon^2}{S_M (1-\epsilon)} \bar{V}$$

η : est exprimé dans la théorie classique par les valeurs des coefficients de forme et de tortuosité.

$$\eta = k_o q$$

β : est la probabilité d'introduction qui, d'après la théorie cinétique des gaz est égale à :

$$\beta = \frac{1}{3}$$

Nous avons finalement un coefficient de diffusion apparent qui est bien égal à :

$$(15) \quad D_{K1} = \frac{4}{3} \cdot \frac{1}{k_o q} \cdot \frac{\epsilon^2}{S_M (1-\epsilon)} \bar{V}$$

Nous notons que la théorie classique complète l'expression ci-dessus en introduisant le coefficient " δ " dont les valeurs tiennent compte du contact fluide-solide :

$$(16) \quad D_{K1} = \frac{4}{3} Z \frac{\varepsilon^2}{S_M (1 - \varepsilon)} \sqrt{\quad}$$

$$Z = \frac{\delta}{k_o q}$$

avons: Avec le modèle des faisceaux de capillaires nous

$$(17) \quad D_{K1} = \frac{\alpha \beta \Sigma^2}{\theta_l \frac{d}{v}}$$

$$\Sigma = N \Pi \frac{d^2}{4}$$

$$\theta_l = k_o q$$

$$\beta = \frac{1}{3}$$

$$\alpha \approx d^2$$

$$(18) \quad D_{K1} = \frac{\Pi}{12} \frac{1}{k_o q} N d^3 \sqrt{\quad}$$

et en tenant compte du contact fluide solide :

$$(19) \quad D_{K1} = \frac{\Pi}{12} Z N d^3 \sqrt{\quad}$$

$$Z = \frac{\delta}{k_o q}$$

3) La diffusion moléculaire de KNUDSEN - Explication des paliers présentés par les courbes de perméabilité $G = f(\Delta P)$.

a) Cas où la pression aval est maintenue constante à une valeur proche de celle du vide limite d'une pompe à vide (10^{-3} à 10^{-5} mm de Hg).

La perméabilité par diffusion moléculaire est constante pour des pertes de charge qui varient entre 10 et 50 mm de Hg. Cette particularité observée expérimentalement (courbes n° 19, 20, 21, 22, 23) suppose que l'on ait :

$$G = \frac{\alpha \beta \Sigma^2}{\eta(t_1 + t_2)} \frac{\Delta C}{\Delta L} = C^{te}$$

Pour expliquer la stabilité des régimes moléculaires, différencions dans la relation ci-dessus les facteurs constants de ceux qui sont variables.

FACTEURS CONSTANTS.

- Σ^2 : La surface des entrées de pores est constante. Elle ne dépend que de la texture du milieu poreux. Dans le cas où le théorème de DUPUITS peut être appliqué (26), nous rappelons que nous avons :

$$\frac{\Sigma^2}{A} = \epsilon$$

A : unité d'aire de section droite de l'échantillon poreux.

Si le milieu poreux est uniforme et ne possède qu'une seule population, la porosité ϵ est égale à la porosité totale ϵ_t .

Si le milieu poreux est réel, ϵ est égal à la porosité d'agglomérats ϵ_2 ou à la microporosité ϵ_1 suivant que le coefficient de diffusion calculé intéresse un écoulement qui s'effectue dans les pores inter-agglomérats ou dans les micropores des grains.

η : Le nombre de chocs molécules-parois ne dépend que de la texture du milieu poreux (forme et dimension de pores), il n'est pas lié aux variations de pressions.

$t_1 = \frac{d}{\bar{v}}$: Ce temps peut être considéré comme constant si l'on admet que la vitesse réelle de déplacement des molécules dans l'espace des pores est toujours égale à la vitesse thermique moyenne de la théorie cinétique des gaz. Cette dernière hypothèse n'est pas toujours valable, notamment dans le cas où le diamètre des pores est commensurable avec celui des molécules. La vitesse réelle de déplacement d'une molécule n'est plus la vitesse thermique moyenne lorsque le rapport d/σ est égal à l'unité, σ étant le diamètre de collision moléculaire.

t_2 : Le temps de collage des molécules sur la paroi de pores (équ. 3) dépend de l'énergie d'adsorption et des variations de cette dernière suivant l'isotherme de TEMPKIN. Nous avons spécialement étudié les variations de la perméabilité en fonction de l'énergie d'adsorption avec une poudre d'oxyde de cobalt. Le réseau de courbe n° 33 met en vis-à-vis l'isotherme d'adsorption de l'azote et les relevés de perméabilité à la même température. Nous n'observons sur ce réseau aucune

$G 10^{-7}$

↓ Poudre: oxyde de cobalt

{ courbe: $G = f(\Delta P)$. $P_2 \approx 0$

{ isotherme d'adsorption

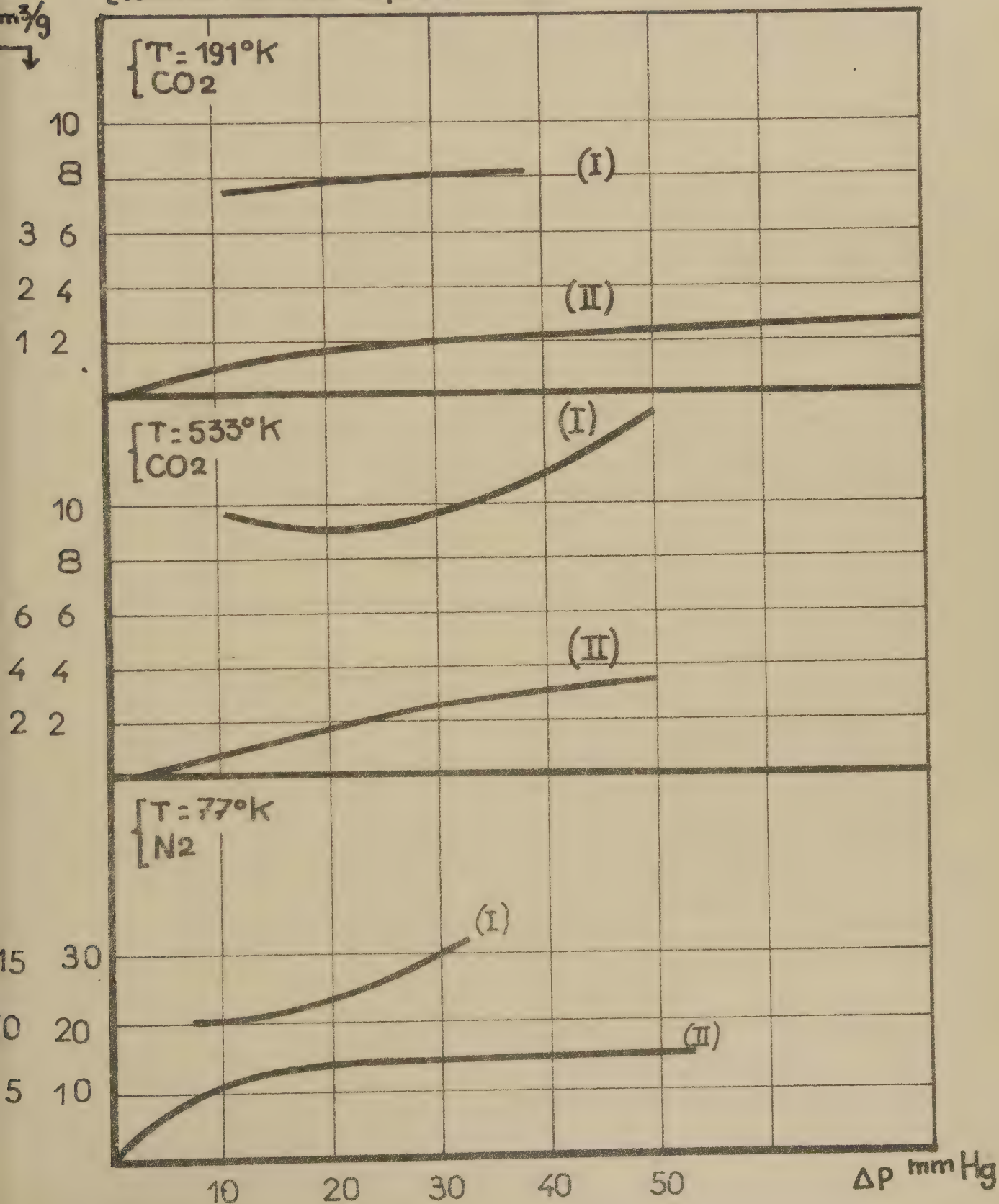
(I)

(II)

Réseau n°33

m^3/g

↓



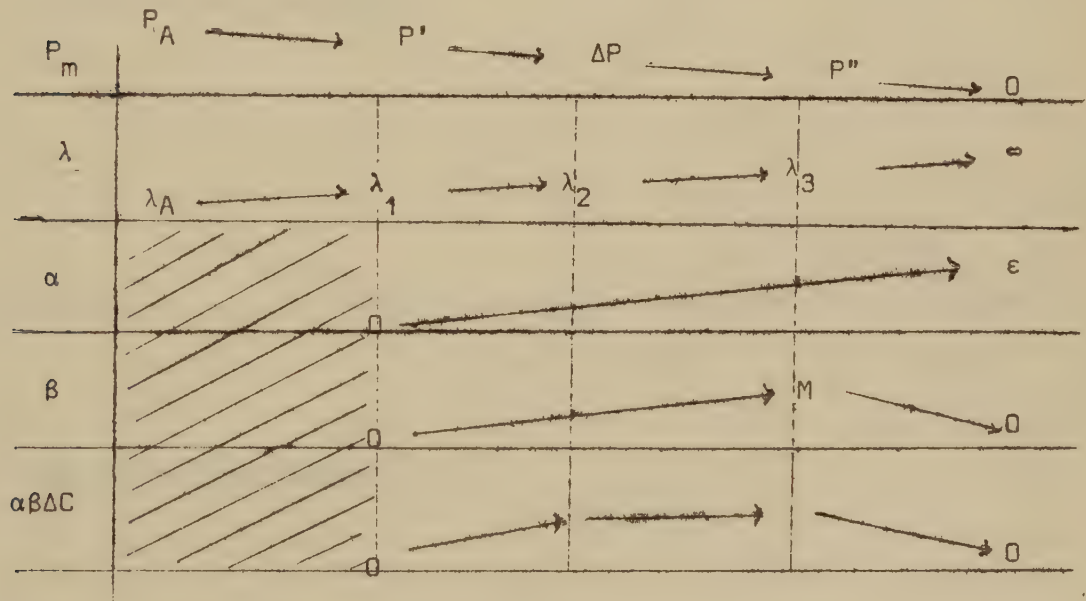
variation de la perméabilité en fonction de la nature des couches adsorbées. Nous admettons, par suite, que le temps de collage, molécules-parois, reste constant pour une température donnée quelle que soit la pression moyenne de mesure.

FACTEURS VARIABLES.

Les facteurs variables sont les coefficients α et β . Nous étudions, ci-après, leurs variations en considérant tout d'abord le cas théorique d'un milieu poreux uniforme à une seule population de pores dont les dimensions suivent une loi de répartition bien définie. Nous observons ensuite les valeurs de ces coefficients dans le cas des milieux poreux réels que nous avons étudiés.

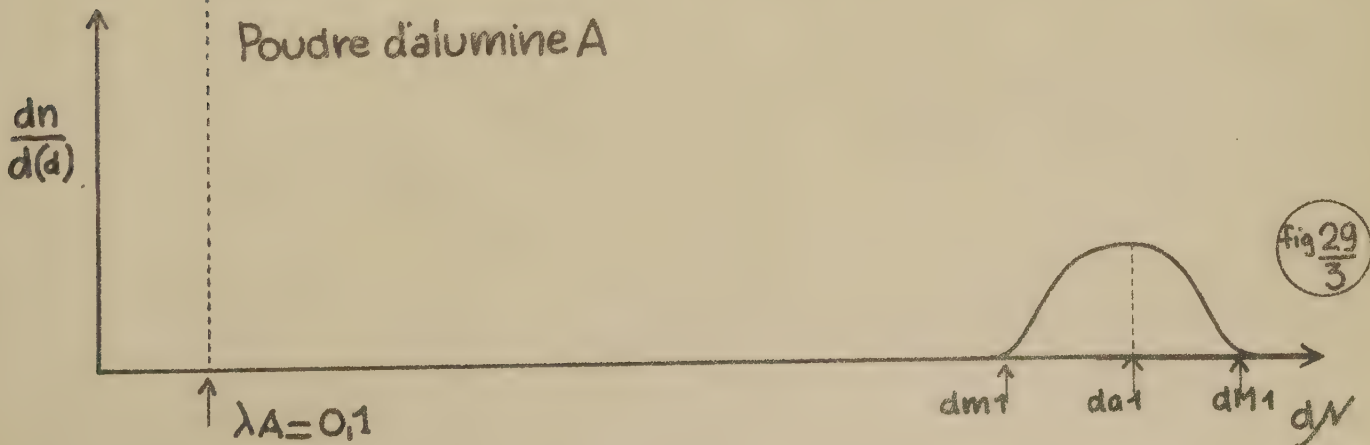
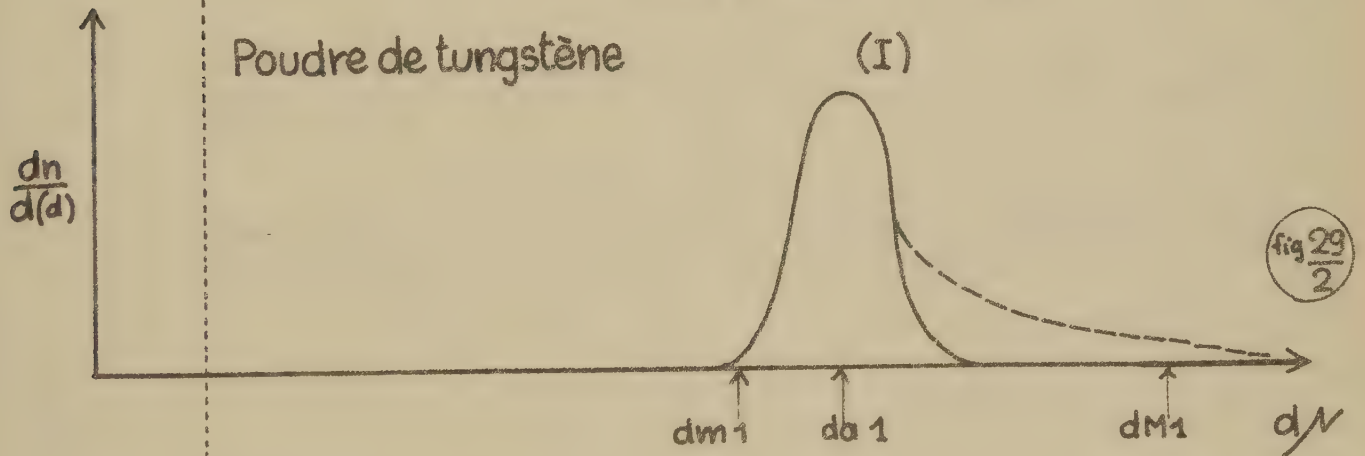
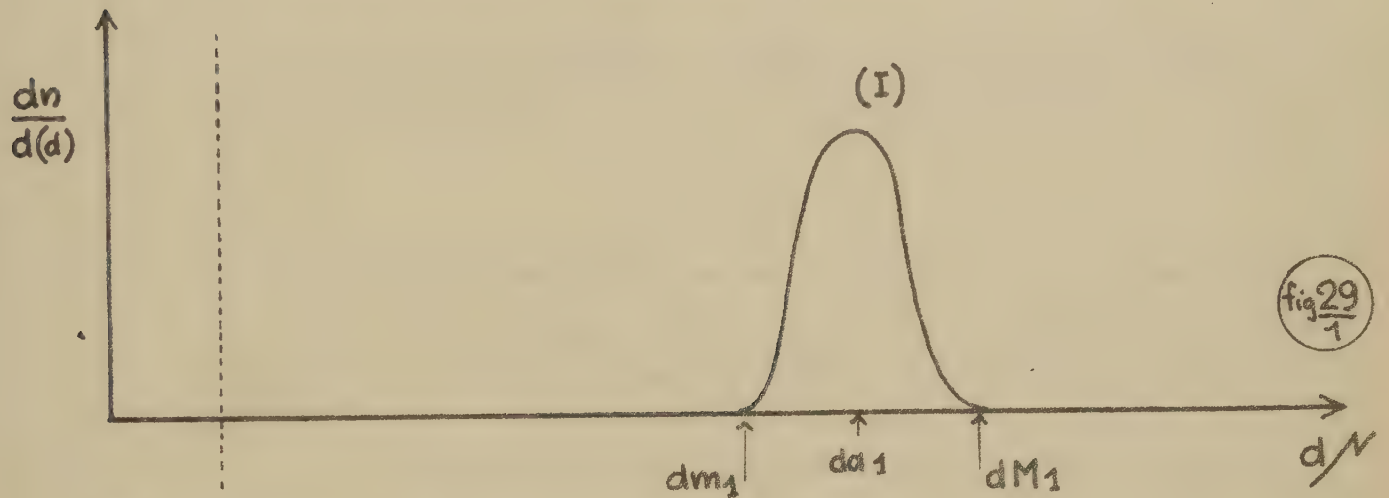
a.) Valeurs des coefficients α et β dans un milieu poreux uniforme (Fig. 29/1).

Lorsque la pression moyenne de mesure varie de la pression atmosphérique P_A vers des pressions voisines de zéro, les variations des pressions, du libre parcours moyen, des coefficients α et β et du produit $\alpha\beta\Delta C$ sont résumées dans le tableau des variations suivant : (n° XII) :



Valeur du libre parcours moyen de l'azote
(conditions normales) comparées aux dimensions
des populations de pores existant

Poudre à unique population de pores



Nous supposons qu'à la pression atmosphérique l'écoulement dans le milieu poreux est normal. Nous avons :

$$\frac{d_m}{\lambda_A} > 10$$

Lorsque la pression moyenne décroît, avec une perte de charge constante, de la pression atmosphérique P_A , jusqu'à une pression P' correspondant à un libre parcours moyen tel que :

$$\frac{d_m}{\lambda_1} = 10$$

l'écoulement dans le milieu poreux est normal.

Entre les pressions P' et ΔP , les coefficients α et β croissent. Il en est de même du produit $\alpha\beta\Delta C$ puisque ΔC reste constant avec ΔP .

Pour les pressions comprises entre ΔP et P'' , valeur pour laquelle $d_m/\lambda_3 = 1$, les coefficients α et β continuent de croître alors que ΔC décroît avec ΔP . La valeur du produit $\alpha\beta\Delta C$ tend à se stabiliser avec les valeurs maxima puis décroissantes du coefficient β .

Le coefficient β croît en effet de la valeur zéro à un maximum pour décroître ensuite de ce maximum vers des valeurs nulles. En fonction des pressions décroissantes, lorsque $\lambda = d_1$ (Fig. n° 30) le coefficient β est égal à :

$$\beta = n_1 \frac{d_1^2}{\lambda_1^2} \quad P_1 = n_1 P_1$$

puis lorsque $\lambda = \lambda_2 = d_2$

$$\beta = \left(n_1 \frac{d_1^2}{\lambda_2^2} + n_2 \frac{d_2^2}{\lambda_2^2} \right) \quad P_1 = \left(n_1 \frac{d_1^2}{d_2^2} + n_2 \right) P_1$$

et enfin lorsque $\lambda = \lambda_n = d_n$

$$(20) \quad \beta = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2}{d_n^2} \quad P_1$$

Répartition des dimensions de pores

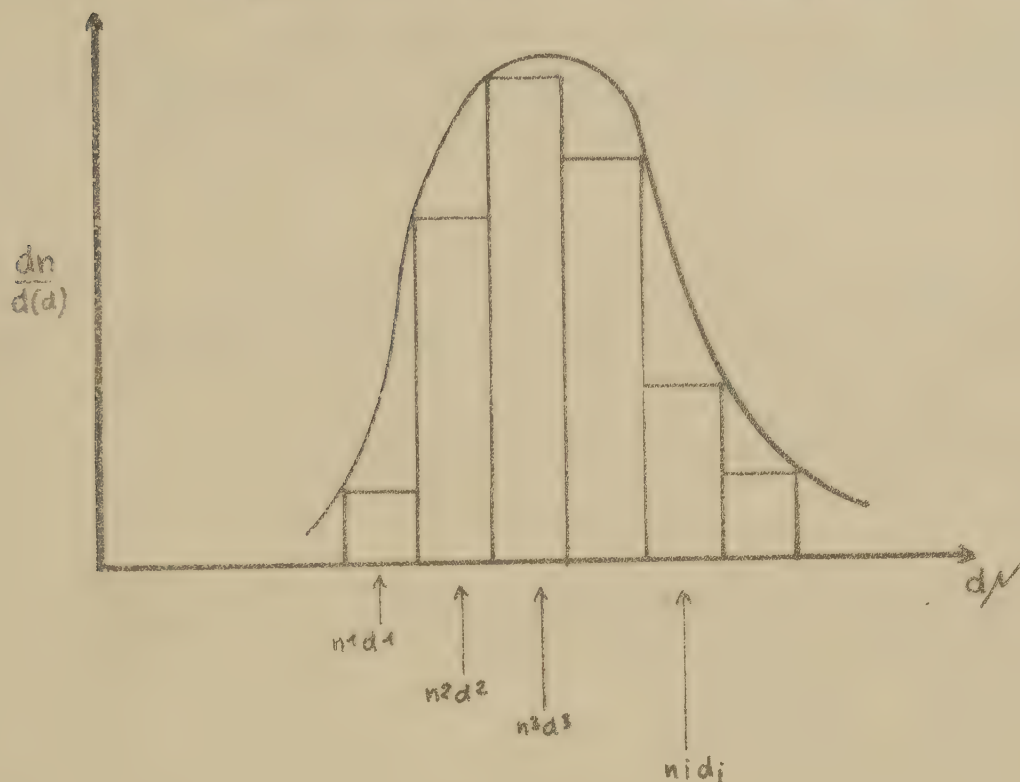
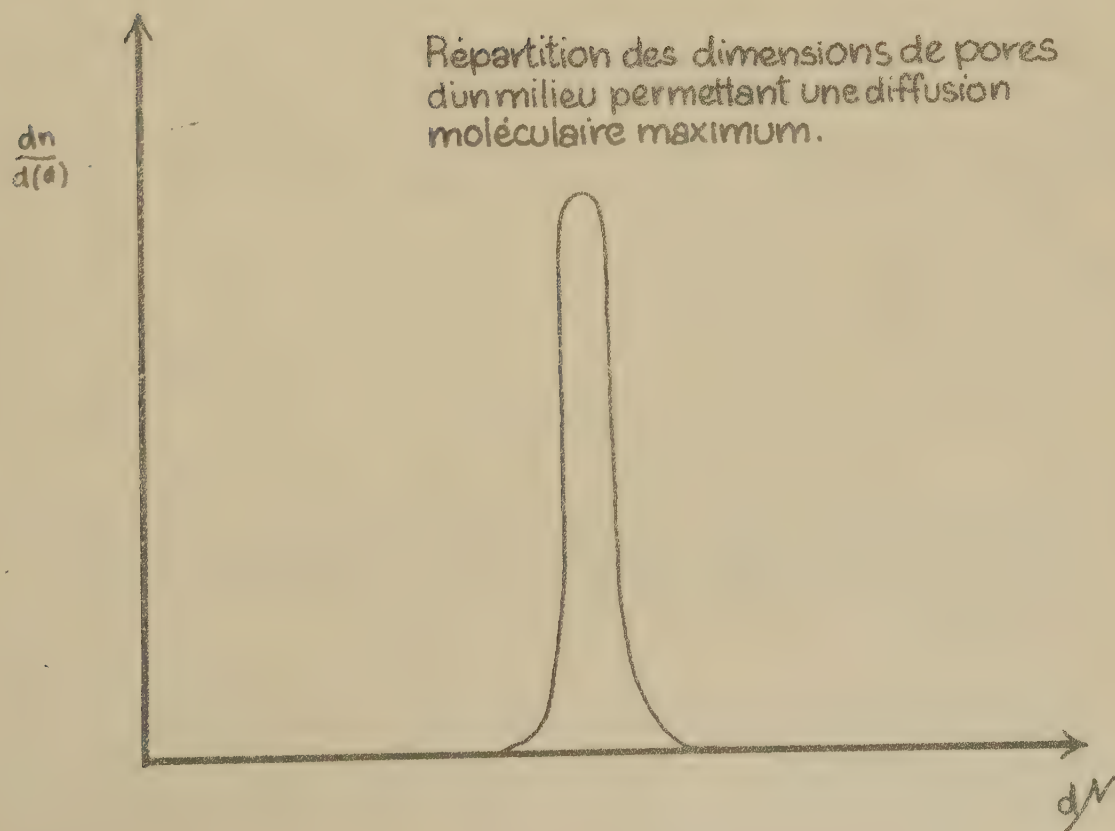


fig 30



Répartition des dimensions de pores
d'un milieu permettant une diffusion
moléculaire maximum.

fig 31

Le coefficient β est maximum avec les plus grandes valeurs de n_1 et de d_1 . Il croît avec les valeurs croissantes de n_1 et de d_1 et varie dans le même sens que les valeurs décroissantes de ces grandeurs. Il tend à être nul lorsque

$$\lambda \gg \lambda_n$$

D'après le tableau de variations, le produit $\alpha\beta\Delta C$ est constant pour des pressions moyennes voisines ou inférieures à P'' . Cette constatation explique les paliers présentés par la perméabilité moléculaire des milieux poreux à unique population de pores.

Nous notons que le régime de diffusion moléculaire de KNUDSEN est assuré dans l'ensemble du milieu poreux lorsque :

$$\lambda = d_M$$

Si d_a est la valeur moyenne de la population de pores, le coefficient de diffusion apparent est égal à : (Fig. 29/1) :

$$D_1 = \frac{\alpha\beta\Sigma^2}{4(t_1 + t_2)}$$

avec $\alpha = \epsilon$

$$\Sigma^2 = \epsilon A$$

A : aire de la section droite de l'échantillon.

Ces deux relations supposent un milieu uniforme pour lequel il est possible d'appliquer le théorème de DUPUIITS :

$$\beta = n \frac{d_a^2}{\lambda^2} = n \frac{d_a^2}{d_M^2}$$

si nous posons :

$$nd_a^2 = \sum_1^n n_1 d_1^2$$

Le coefficient de diffusion moléculaire apparent dans un milieu poreux à population de pores unique est égal à :

$$(21) \quad D_1 = \frac{\epsilon^2 \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2}{d_M^2} A}{\eta (t_1 + t_2)} = \frac{\epsilon^2 n \frac{d_a^2}{d_M^2} A}{\eta (t_1 + t_2)}$$

Ce coefficient dépend :

- Des données texturales d'un milieu poreux : porosité totale, diamètre moyen et diamètre maximum de la population de pores, forme des pores (valeur de η).

- De la vitesse des gaz d'écoulement : Cette vitesse dépend du rapport $\frac{d}{\sigma}$, σ étant le diamètre de collision moléculaire.

- Des énergies d'adsorption et de désorption des molécules entrant en contact avec les parois de pores (temps t_2).

a₂) Valeurs des coefficients α et β dans un milieu poreux réel.

La figure n° 29/1,2,3,4,5 et 6 présente les différents cas que nous avons rencontrés avec les poudres étudiées. Nous observons ci-après, les variations des coefficients de diffusion moléculaire en différenciant, les poudres classiques (alumine A et tungstène) des poudres à double population (poudres d'agglomérats, magnésie alumine B - poudre microporeuse d'alumine C).

POUDRES EN UNE PARTIE.

- Poudre d'alumine A : Cette poudre se rattache au cas théorique traité ci-dessus bien que la loi de répartition des dimensions de pores soit mal définie.

- Poudre de tungstène : Cette poudre n'a qu'une seule population de pores : celles des pores extragranulaires.

Nous admettons en plus de cette dernière, une population de pores constituée par des canaux qui sillonnent le milieu poreux. Cette population ne suit pas une loi de répartition de dimensions de pores. Son existence apparaît sur la courbe de répartition suivant le tracé en pointillés de la figure n° 29/2.

Poudres à double populations de pores

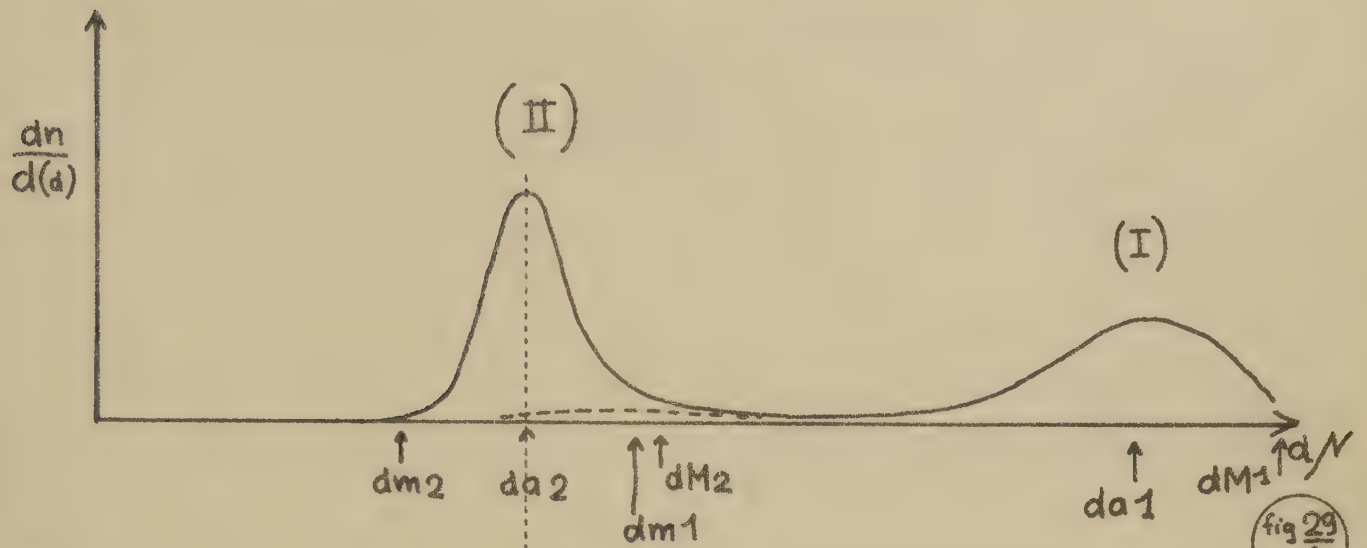


fig. 29/4

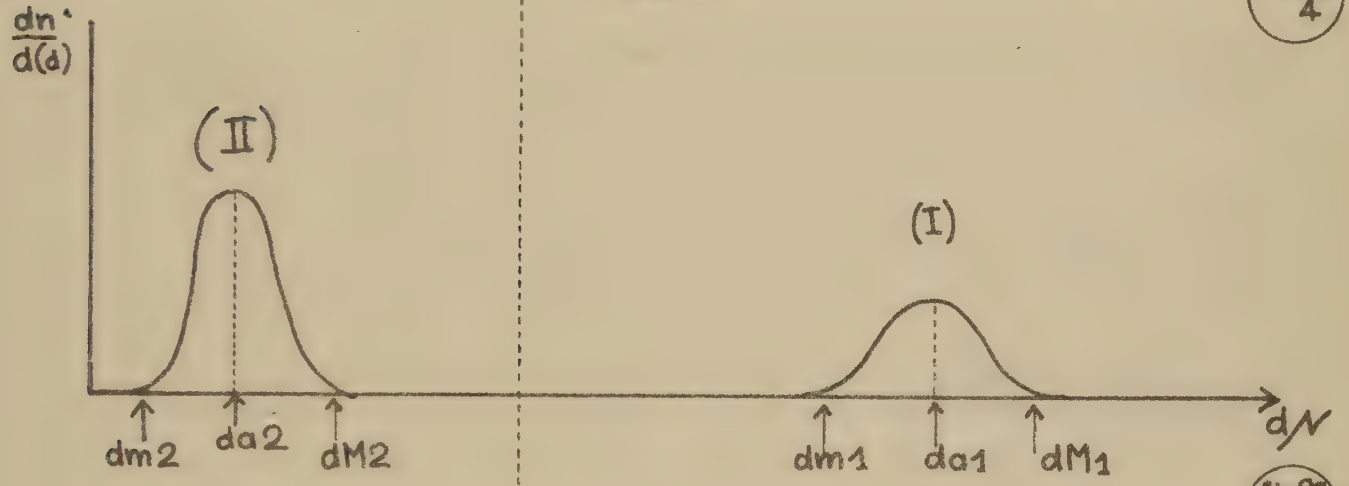


fig. 29/5

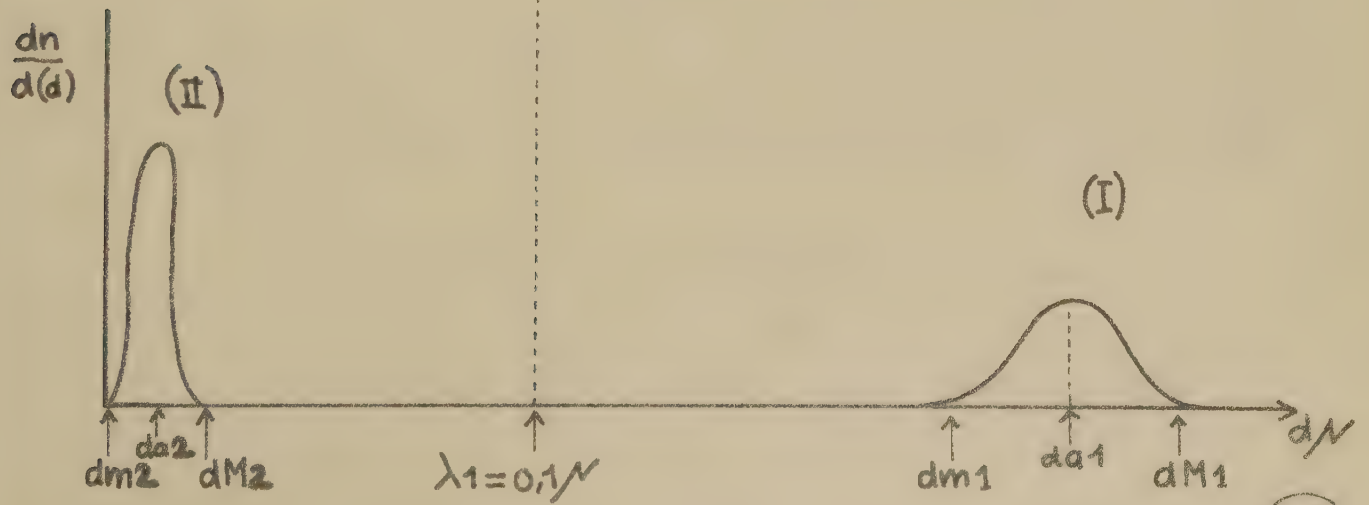


fig. 29/6

Le coefficient de diffusion est égal à :

$$D_1 = \frac{\alpha \beta \Sigma^2}{\rho(t_1 + t_2)}$$

Avec :

$$\alpha = \epsilon_t \frac{d_a^2}{d_M^2}$$

$$\beta = n \frac{d_a}{d_M^2}$$

d_a : dimension moyenne de la population des pores extragranulaires.

d_M : diamètre maximum des pores constitués par les canaux de diamètres les plus grands.

$$\Sigma^2 = \epsilon_t A$$

En écrivant cette dernière relation, nous supposons que le théorème de DUPUITS peut être appliqué. Nous admettons, en effet, que la porosité extragranulaire est uniforme et que la porosité représentée par les canaux est négligeable.

La valeur du coefficient de diffusion est analogue à celle du cas type dont nous avons étudié les variations. (Tableau n° XII). Elle ne diffère que par le coefficient β qui tient compte du diamètre maximum des canaux du milieu poreux considéré.

Par suite, la stabilité des valeurs du produit $\alpha \beta \Delta C$ est assurée dans les mêmes conditions que celles précédemment indiquées.

POUDRES A DEUX PARTIES.

Les poudres d'agglomérats (magnésie, alumine B) et microporeuses (alumine C) possèdent deux populations de pores (Fig. n° 29/4,5,6). Ces populations peuvent être communes ou distinctes. Soient D'_1 et D''_1 les coefficients de diffusion correspondant aux pores extra-agglomérats ou extra-granulaires pour le coefficient D'_1 et aux pores inter-agglomérats et inter-granulaires pour le coefficient de diffusion D''_1 .

Lorsque, le libre parcours moyen est tel que :

$$\lambda = d_{M1}$$

Le coefficient de diffusion global apparent est égal à :

$$(22) \quad D_1 = D'_1 + D''_1$$

Avec :

$$(23) \quad D'_1 = \frac{\alpha' \beta' \Sigma'^2}{m_l (t_1 + t_2)}$$

$$\begin{aligned} \alpha' &= \epsilon_3 \\ \beta' &= n' \frac{d_{a1}^2}{d_{m1}^2} \\ \Sigma' &= \epsilon_3 A \end{aligned}$$

et :

$$(24) \quad D''_1 = \frac{\alpha'' \beta'' \Sigma''^2}{m_l (t_1 + t_2)}$$

$\alpha'' = \epsilon_1$ ou ϵ_2 suivant le type de porosité (microporosité ou porosité d'agglomérats).

$$\beta'' = n'' \frac{d_{a2}^2}{d_{m1}^2}$$

$$\Sigma''^2 = \epsilon_1 A \text{ ou } \epsilon_2 A$$

Les variations des coefficients D'_1 et D''_1 sont conformes à celles définies sur le tableau de variation n° XII. Ces variations sont simultanées si les populations du milieu poreux considéré sont communes. Elles sont différenciées si les populations sont distinctes. Les valeurs des pressions moyennes pour lesquelles elles ont lieu, sont variables. Le tableau n° XIII donne ces valeurs pour les différentes poudres que nous avons analysées. Pour les pores de la population (I), les variations de D'_1 sont identiques à celles précédemment étudiées sur un milieu théorique ou sur la poudre de tungstène dans le cas où l'unique population de pores comporte des micropores et des macropores. Par contre, pour les pores de la population (II), les variations de

D''_1 dépendent uniquement de la pression moyenne P_m qui définit la valeur du libre parcours moyen " λ_m " ($\lambda_m = d_m$).

L'allure générale des courbes, objet des réseaux n° 33 ne dépend, pour les pressions moyennes considérées (de 10 à 50 mm de mercure) que du régime de diffusion établi dans les pores les plus grands (population n° I). Cette constatation explique les paliers présentés par les valeurs de la perméabilité au voisinage du maximum des valeurs des coefficients β' .

TABLEAU N° XIII

Nature des régimes d'écoulement en fonction des pressions moyennes de mesure :

- 1) Valeurs prévues
- 2) Valeurs mesurées

Nature des poudres et rappel des espaces de pores existant	Régime de diffusion moléculaire Valeurs de P_m pour lesquelles $\frac{d}{\lambda} < 1$ P_m en mm de Hg	Régime transitoire Valeurs de P_m pour lesquelles $1 < \frac{d}{\lambda} < 10$	Régime normal Valeurs de P_m pour lesquelles $\frac{d}{\lambda} > 10$	Valeurs des diamètres de pores correspondants
1) <u>Poudre de tungstène</u> Poudre à unique population de pores dont les dimensions suivent une loi de répartition. L'échantillon de poudre correspondant est sillonné de canaux.	1) <u>Valeurs prévues</u> $P_m = 140$ $P_m = 100$ Si nous tenons compte de la valeur des diamètres des canaux, $P_m = 15$	$140 < P_m < 1400$ $100 < P_m < 1000$ $15 < P_m < 150$	$P_m > 1400$ $P_m > 1000$ $P_m > 150$	si $d \approx 0,5\mu$ si $d \approx 0,7\mu$ si $d \approx 5\mu$
2) <u>Alumine A</u> Poudre à unique population de pores dont les dimensions ne suivent pas une loi de répartition.	1) <u>Valeurs prévues</u> $P_m < 3$ 2) <u>Valeurs mesurées</u> $P_m < 15$	$3 < P_m < 30$ $15 < P_m < 75$	$P_m > 30$ $P_m > 75$	si $d \approx 25\mu$
3) <u>Poudre de magnésie</u> à deux populations de pores communes (inter et extraagglomérats).	1) <u>Valeurs prévues</u> <u>Pores interagglomérats</u> $P_m \approx 760 \text{ mmHg}$ $\approx 1 \text{ kg/cm}^2$ <u>Pores extraagglomérats</u> $P_m \approx 15 \text{ mmHg}$ 2) <u>Valeurs mesurées</u> Le régime d'écoulement est - moléculaire si - transitoire si - normal si	$1 \text{ kg} < P_m < 10 \text{ kg}$ $15 < P_m < 150 \text{ mmHg}$ $P_m < 15 \text{ mm de Hg}$ $15 \text{ mm} < P_m < 7600 \text{ mm}$ $P_m > 10 \text{ kg/cm}^2$	$P_m > 10 \text{ kg}$ $P_m > 150$	si $d \approx 0,1\mu$ si $d \approx 5\mu$

1) Valeurs prévues
2) Valeurs mesurées

[illegible]

Nous observons que :

$$(25) \quad \frac{D''_1}{D'_1} = \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} \right)^2 \cdot \frac{n''}{n'} \left(\frac{d_{a2}^2}{d_{a1}^2} \right)$$

La valeur de ce rapport dépend surtout des valeurs de :

$$\frac{d_{a2}^2}{d_{a1}^2}$$

Si $d_{a2} \ll d_{a1}$, ce qui est le cas de l'alumine C, $D''_1 \ll D'_1$.

Le coefficient " D''_1 " peut prendre alors des valeurs négligeables par rapport à celles de D'_1 et le coefficient apparent du milieu poreux est égal à :

$$D_1 \approx D'_1$$

Le milieu poreux considéré se comporte comme si la microporosité due à la population de pores n° II était inexistante. La valeur calculée des diamètres de pores tend à s'identifier à la valeur moyenne de la population de pores n° I. C'est bien le résultat que nous a donné le calcul (Tableau n° X).

a₃) Valeur maximum du coefficient de diffusion moléculaire.

Le coefficient de diffusion moléculaire est maximum si le produit des coefficients $\eta(t_1 + t_2)$ est minimum et si le produit $\alpha\beta\Sigma^2$ est maximum.

Conditions qui permettent d'avoir des temps t_1 et t_2 minimum.

Le temps $t_1 = d/v$ est minimum avec les valeurs de d . Cette condition suppose des milieux poreux fins qui possèdent des pores dont les dimensions ne doivent pas être commensurables avec les diamètres propres des molécules. La valeur de la vitesse v ne doit pas être modifiée par la valeur du rapport d/σ . Nous notons que lorsque $\frac{d}{\sigma} = 1$ la vitesse réelle tend à être nulle.

Le temps t_2 est minimum avec les valeurs de l'énergie d'adsorption.

Conditions qui permettent aux coefficients α et β d'être maximum.

α : est maximum si le libre parcours moyen des gaz d'écoulement est égal au diamètre maximum de la population de pores la plus importante, en nombre et en tailles de pores.

Dans ce cas : $\alpha = \epsilon_t$

ϵ_t : porosité totale.

Le coefficient β est dans un milieu poreux réel égal à :

$$\beta = n \frac{d_a^2}{d_M^2}$$

d_a : diamètre moyen de la population de pores la plus importante.

d_M : diamètre maximum des pores les plus grands.

β : est, pour un milieu poreux, maximum si l'écart existant entre les valeurs de d_a et d_M est minimum, c'est-à-dire, si le milieu poreux ne comporte qu'une seule population dont les dimensions suivent une loi de répartition ayant des limites bien définies et proches l'une de l'autre. (Fig. n° 31).

Dans la réalité, le coefficient de diffusion est maximum, non pas avec les plus grandes valeurs de α mais avec le maximum du produit $\alpha\beta\Delta C$ (Tableau de variation n° XII).

En résumé, le coefficient de diffusion moléculaire est maximum dans les conditions suivantes :

- Le rapport d/σ est tel que :

$$\frac{d}{\sigma} > \chi$$

χ est une valeur limite en-dessous de laquelle le diamètre moléculaire est commensurable au diamètre de pores. Dans ce cas, surtout si le rapport d/σ tend vers l'unité, les molécules gazeuses ne peuvent plus être considérées comme indépendantes. La vitesse de déplacement

dans les pores n'est pas égale à la vitesse thermique de la théorie cinétique des gaz et la valeur du coefficient de diffusion n'est plus conforme à celle que nous avons établie :

- l'énergie d'adsorption est minimum.
- Le milieu poreux ne possède qu'une seule population de pores (Fig. n° 31). Il présente une porosité maximum et ne comporte ni canaux, ni fissures. Le milieu poreux type idéal est un milieu consolidé.

b) Courbe $G = f(\Delta P)$, cas où la pression aval est maintenue constante à des valeurs définies.

Ces courbes (Réseaux n° 24, 25 et 26) établies à une pression moyenne, pour des pertes de charge croissantes, montrent que la perméabilité garde des valeurs stables quelle que soit la nature du milieu poreux, cas des milieux à une seule population (poudre de tungstène) ou à deux populations (poudre d'alumine B). L'écoulement laminaire et diffusionnel dans un milieu poreux varie donc linéairement avec la perte de charge puisque, d'après l'unité employée (Chap. II page 51), les valeurs de la perméabilité sont ramenées au centimètre de mercure. Ce résultat est normal. En effet, l'écoulement laminaire est, d'après la loi de POISEUILLE, toujours proportionnel à l'unité de perte de charge. Il en est de même pour l'écoulement moléculaire lorsque les paramètres α et β du coefficient de diffusion restent constants avec la valeur de la pression moyenne des mesures.

III - ETUDE DES COURBES COMPLETES DE PERMEABILITE.

$$G = f(P_m \Delta P)$$

Dans ce paragraphe, nous observons l'allure générale des courbes complètes de perméabilité telles qu'elles peuvent être prévues et telles qu'elles se présentent d'après les résultats de notre étude expérimentale.

Le tableau n° XIII rassemble, par type de poudre, les valeurs des pressions moyennes de l'azote entre lesquelles se définissent des régimes d'écoulement caractérisés. Ce tableau se subdivise en deux parties : la première correspond aux prévisions effectuées d'après les valeurs du rapport d/λ (Chap. I page 32) et la deuxième traduit les résultats de nos expériences (courbes n° 27, 28, 29, 30 et 31).

Les réseaux de courbes n° 34 et 35 opposent les courbes dont l'allure générale peut être prévue et les courbes qui ont été établies expérimentalement.

I) Prévision de l'allure générale des courbes complètes.

a) Milieux poreux à unique population de pores (Fig. 29/1 et 2).

En fonction des valeurs croissantes du libre parcours moyen des gaz, donc des pressions décroissantes, les régimes d'écoulement sont ceux que nous avons décrits au chap. I.

Les inégalités suivantes :

$$\frac{d}{\lambda} > 10$$

$$1 < \frac{d}{\lambda} < 10$$

$$\frac{d}{\lambda} < 1$$

traduisent les écoulements d'après le régime normal (zone n° 4) transitoire (zone n° 3) moléculaire (1 et 2). Le tableau de variation n° XII donne plus précisément les variations du régime moléculaire en fonction des coefficients α et β et de la concentration ΔC .

b) Milieux poreux à deux populations de pores.

b₁) Les populations de pores sont communes.

Dans ce cas, les prévisions que nous pouvons faire de l'allure générale de la courbe complète doivent tenir compte des variations simultanées de la nature des régimes d'écoulement et de leurs valeurs. En effet, avec la poudre de magnésie nous avons (Fig. 29/4) :

$$\lambda_A = d_{a2}$$

λ_A : libre parcours moyen de l'azote à la pression atmosphérique P_A .

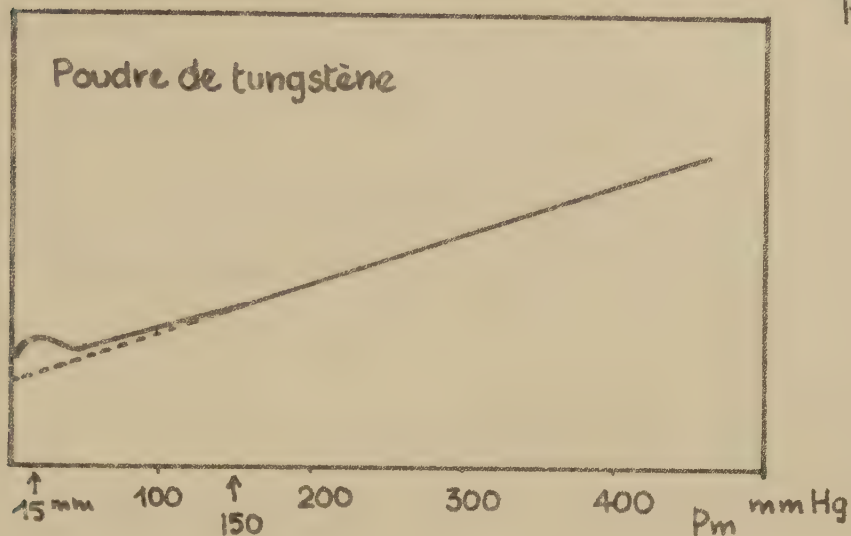
Le régime d'écoulement est moléculaire dans les pores de la population n° II et dans les pores de la population n° I dont les dimensions sont conformes à l'inégalité :

$$\frac{d}{\lambda_A} \leq 1$$

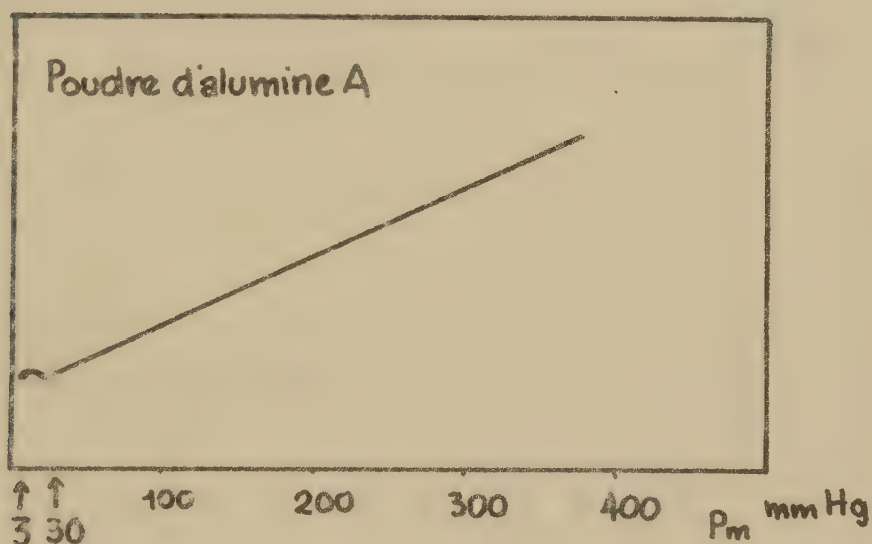
Allure générale des courbes complètes : prévisions

Réseau n° 34

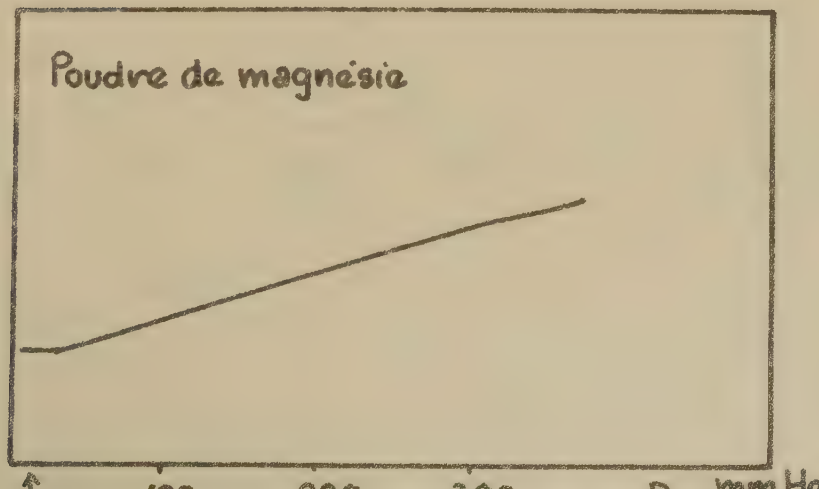
G10-7



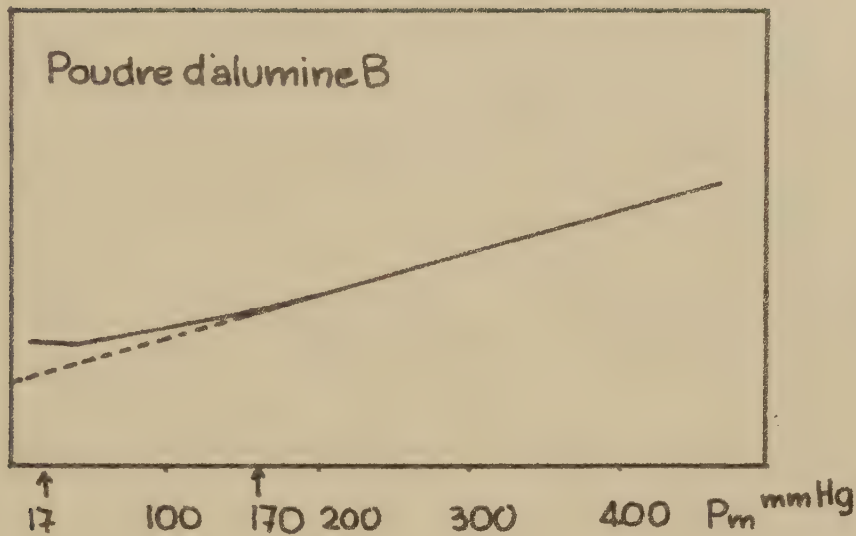
G10-7



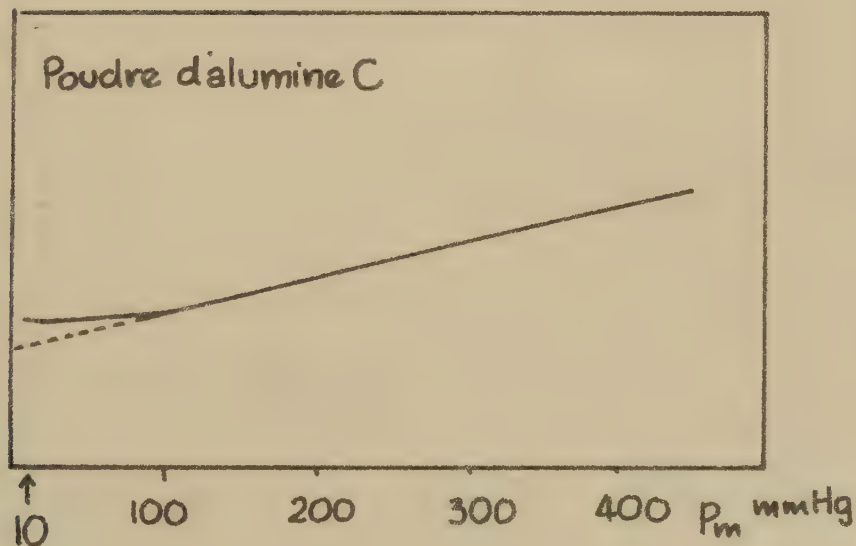
G10-7



$G 10^{-7}$



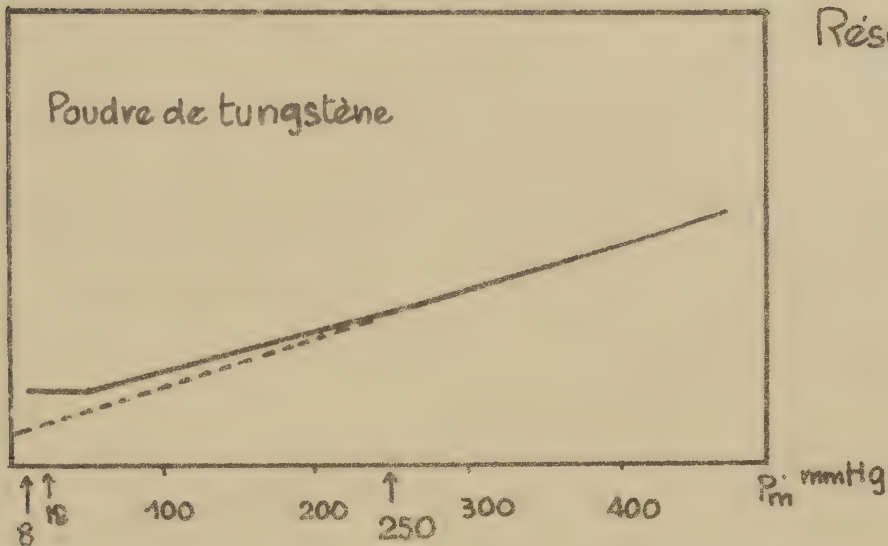
$G 10^{-7}$



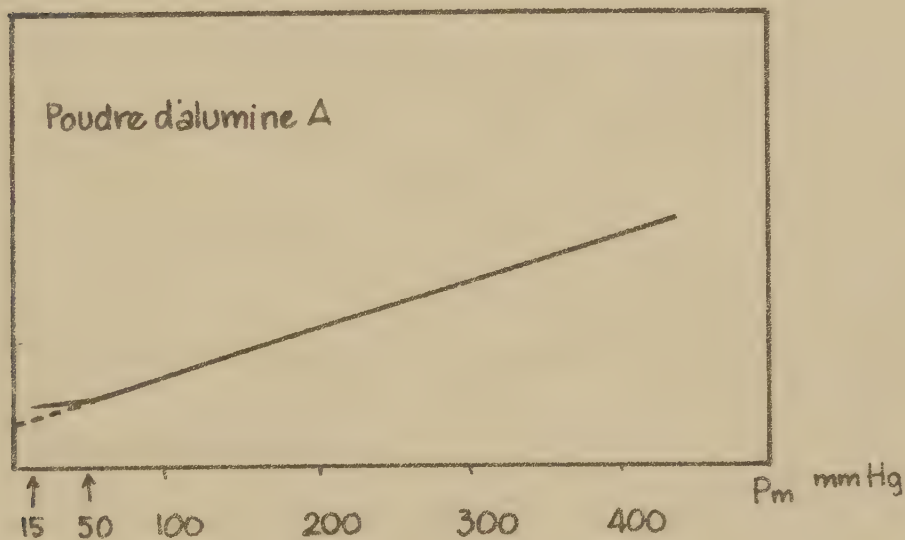
Allure générale des courbes complètes . résultats des mesures

$G 10^{-7}$

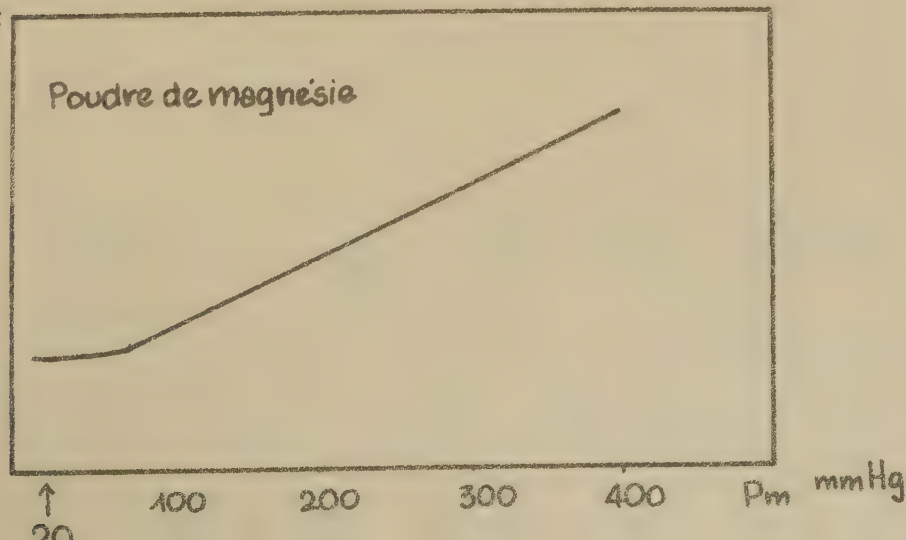
Réseau n° 35



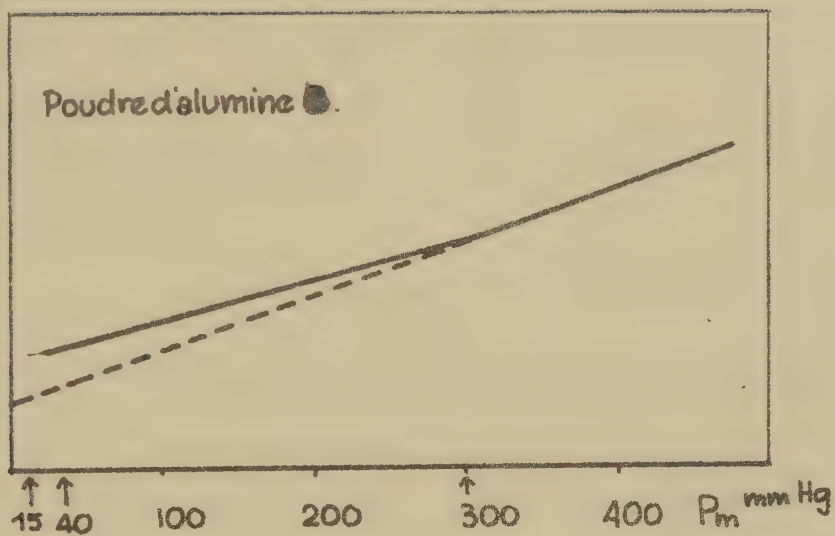
$G 10^{-7}$



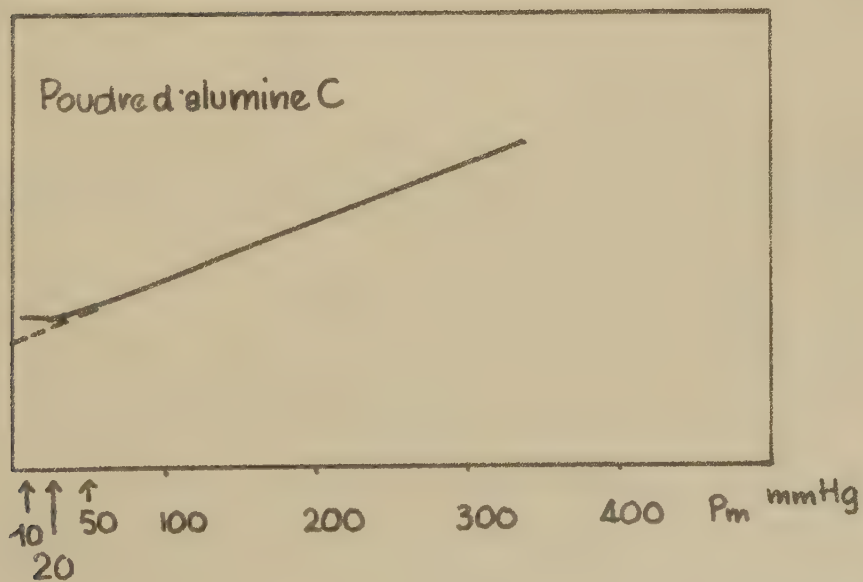
$G 10^{-7}$



G10-7



G10-7



Il est transitoire et normal dans les pores de la population n° II si

$$\frac{d_i}{\lambda_A} > 1 \quad \text{avec} \quad \frac{d_i}{\lambda} < 10$$

Il n'est pas possible de prévoir l'allure générale de la courbe complète dans un milieu poreux qui possède deux populations de pores communes. Nous nous contentons, dans ce cas, d'indiquer les valeurs des pressions moyennes à partir desquelles le régime d'écoulement est, ou entièrement moléculaire, ou tout à fait normal (voir tableau n° XIII pour la poudre de magnésie).

b₂) Milieux poreux à populations de pores distinctes (Fig. 29/5 et 6).

L'allure générale de la courbe complète est modifiée par l'existence de deux populations de pores.

Avec l'échantillon d'alumine B et C nous avons (Fig. 29/5 et 6) pour une pression moyenne égale à la pression atmosphérique :

$$d_{M2} \ll d_{m1}$$

Avec :

$$\frac{d_{m1}}{\lambda_A} > 10$$

et :

$$\frac{d_{M2}}{\lambda_A} < 1$$

Le régime d'écoulement est donc moléculaire dans les pores de la population (II). Il est normal dans les pores de la population (I). Nous notons que l'écoulement dans les milieux correspondants est :

$$\text{- entièrement laminaire si : } \frac{d_{m2}}{\lambda} > 10$$

ce qui correspond à une pression moyenne de 59 kg/cm² pour l'alumine B et de 225 kg/cm² pour l'alumine C.

$$\text{- entièrement moléculaire si : } \frac{d_{M1}}{\lambda} < 1$$

Les valeurs du libre parcours moyen correspondent, dans ce cas, à des pressions égales à 17 mm de Hg pour l'alumine B et à 11 mm de Hg pour l'alumine C.

Dans le cas des milieux poreux à populations de pores distinctes, il est possible de prévoir la nature des régimes d'écoulement. Considérons, pour l'alumine B et C la valeur du libre parcours moyen λ_A de l'azote relatif à la pression atmosphérique P_A .

- Lorsque la pression moyenne décroît et que le libre parcours moyen atteint des valeurs égales successivement à d_{m1} et d_{m1} l'écoulement suivant le régime de diffusion moléculaire décroît avec le coefficient β , dans les pores de la population (II) et croît dans les pores de la population (I) suivant les variations précédemment décrites (Tableau XII).

- Lorsque la pression moyenne croît et que le libre parcours moyen atteint des valeurs comprises entre d_{m2} et d_{m2} , l'écoulement moléculaire dans les pores de la population II s'accroît. Il fait place à un écoulement normal lorsque le libre parcours moyen est tel que :

$$\frac{d_{m2}}{\lambda} > 10$$

2) Comparaison entre les courbes complètes de perméabilité prévues et celles qui sont obtenues par l'expérience.

a) Milieux poreux à unique population de pores.

La comparaison des réseaux de courbes n° 34 et 35 nous indique que pour les poudres de tungstène et d'alumine A, l'allure générale des courbes est identique. Toutefois, les limites des valeurs de pressions entre lesquelles se définissent les régimes d'écoulement ne concordent pas. Ceci s'explique, pour la poudre de tungstène par l'existence de canaux dans l'échantillon analysé et pour la poudre d'alumine A par l'imprécision avec laquelle est connue la loi de répartition des dimensions de pores.

b) Milieux poreux à deux populations de pores.

b₁) Milieux poreux à populations communes.

C'est ce cas que nous avons rencontré avec la poudre de magnésie qui présente expérimentalement (réseau n° 29) une courbe

complète nettement différente de l'allure classique de ces courbes. Sur cette courbe, nous observons que la partie linéaire correspond à un écoulement suivant le régime transitoire puisque le coefficient angulaire ne varie pas avec les viscosités des deux gaz différents. Nous remarquons également les valeurs décroissantes de la courbe pour des pressions moyennes inférieures à la pression atmosphérique.

Les particularités de cette courbe complète peuvent s'expliquer comme suit :

- Nous observons tout d'abord, que d'après les indications du tableau n° XIII, pour des pressions moyennes telles que :

$$1 < P_m < 10 \text{ kg/cm}^2$$

les régimes d'écoulement prédominants dans le milieu poreux sont le régime transitoire et le régime moléculaire. L'existence de ces derniers ne permet pas de différencier nettement le régime laminaire d'écoulement qui est établi dans les pores les plus grands.

- D'autre part, pour une pression moyenne égale à la pression atmosphérique, le libre parcours moyen est égal au diamètre moyen de la population de pores.

Pour une pression moyenne, l'écoulement suivant le régime moléculaire est maximum avec les valeurs du coefficient β . Il diminue avec la valeur de ce même coefficient pour des pressions moyennes inférieures à P_A . Cette constatation explique la décroissance remarquée (courbe n° 29) de la perméabilité en fonction des pressions inférieures à P_A .

b₂) Milieux poreux à populations distinctes.

Les milieux poreux analysés (alumine B et C) ont des populations nettement distinctes. Les courbes complètes sont identiques à celles de milieux qui n'auraient qu'une seule population de pores (population n° 1). Les résultats expérimentaux (courbe n° 30 et 31) nous confirment cette observation. Les limites entre lesquelles se définissent les régimes d'écoulement sont relatifs aux pores de population (I).

Les valeurs des libres parcours moyens, correspondant aux pressions pour lesquelles les régimes d'écoulement se définissent, donnent un moyen complémentaire d'évaluer les diamètres des pores extra-agglomérats et extra-granulaires pour l'alumine B et C. Le tableau n° XIV donne les résultats de cette estimation.

TABLEAU N° XIV

VALEURS COMPAREES DES DIAMETRES DE PORES				
Types de Poudre	Valeur calculée Par la perméamétrie Voir tabl.n° XI	Valeurs estimées d'après les paliers présentés par les courbes complètes		N° des mesures effectuées
		Valeurs des rayons en μ	Valeurs limites des pressions en mm Hg	
TUNGSTENE	5,8	$5 < d < 9$	$8 < P < 15$	19 - 27
ALUMINE A	25	$d > 7,5$	$P < 10$	20 - 28
MAGNESIE	3 à 5	$3 < d < 7,6$	$10 < P < 25$	21 - 29
ALUMINE B	3,2 à 3,7	$5 < d < 7,6$	$10 < P < 15$	22 - 30
ALUMINE C	4,6	$d > 3,8\mu$	$P < 20$	23 - 31

Nous n'avons pu observer l'allure de la courbe complète d'une poudre à deux populations distinctes. Il nous aurait été nécessaire d'effectuer des relevés de perméabilité pour des pressions moyennes égales à 50 kg/cm² pour l'alumine B et égales à 225 kg/cm² pour l'alumine C.

3) Equation générale de l'écoulement dans un milieu poreux.

L'interprétation de nos résultats a été effectuée en admettant :

a) L'indépendance des régimes d'écoulement qui s'établissent sous l'effet d'une même perte de charge rapportée à l'unité d'épaisseur de l'échantillon.

b) L'association en parallèle de tous les pores existant dans le milieu poreux.

C'est sur la base constituée par ces deux hypothèses que nous écrivons la loi générale de l'écoulement dans un milieu poreux.

$$G = (D_{L1} + D_{G1} + D_{K1}) \cdot \frac{\Delta C}{L}$$

D_{L1} : coefficient de diffusion relatif à l'écoulement laminaire.

D_{G1} : coefficient de diffusion relatif à l'écoulement par glissement limite.

D_{K1} : coefficient de diffusion moléculaire.

Nous avons observé (Chap. I page 33) que les coefficients de diffusion apparents étaient reliés aux coefficients de diffusion vrais par des relations de la forme :

$$D_2 = D_1 / \alpha_1$$

Les coefficients de diffusion apparents qui sont égaux aux coefficients de perméabilité K lorsque la perméabilité est mesurée par rapport à une variation de concentration. Ils sont reliés aux coefficients de perméabilité B_1 et B d'après les relations indiquées sur le tableau n° II.

CONCLUSION.

Dans la première partie de ce chapitre (E, paragraphe I), nous avons déduit les règles pratiques de l'interprétation des valeurs calculées de la perméamétrie. Parmi celles-ci, la plus significative de toutes paraît être celle qui concerne le diamètre moyen de pores. En effet, cette valeur exprime, sous la forme d'un rapport (relation n° I), l'importance relative des écoulements laminaires et moléculaires dans un milieu poreux donné et pour des conditions de mesure définies. Elle est réelle, lorsqu'un régime d'écoulement normal (page 134) intéresse un milieu à une partie, non rugueux, ni microporeux, sans agglomérats et de porosité uniforme. Elle est relative dans le cas des milieux poreux réels à plusieurs parties et tend à être minimum avec le maximum du coefficient de diffusion moléculaire. Cette dernière condition est réalisée pour des valeurs qui dépendent à la fois du gaz d'écoulement (rapport $\frac{d}{\lambda}$ et $\frac{d}{\sigma}$, page 156) et du milieu poreux, valeurs des porosités, des dimensions et du nombre des pores (relation n° 25).

Les valeurs des pressions moyennes expliquent l'apparition d'un régime de diffusion, elles favorisent un écoulement correspondant qui n'est maximum, successivement, que dans l'une des populations de pores existant dans le milieu poreux envisagé (population I ou II), (Fig. n° 29, page 120). Nous ne pouvons donc pas différencier une perméabilité, à hautes ou à basses pressions. Tout dépend, de la texture du milieu, du gaz d'écoulement et des conditions de températures et de pressions. L'étude des courbes complètes nous a permis d'apprécier cet aspect puisqu'il nous a donné l'occasion, en retrouvant des types d'écoulement identiques en hautes et basses pressions, d'expliquer les anomalies de forme présentées par ces courbes (paragraphe B, II, III). Avec un milieu poreux classique en une partie, nous avons remarqué, en effet, l'existence de quatre zones distinctes correspondant à des régimes définis (Chap. I page 26). Ces quatre zones se retrouvent pour chacune des parties d'un milieu poreux réel. Elles s'interfèrent entre elles (poudre de magnésie) ou se différencient nettement (poudre d'alumine B et C) suivant que les populations de pores sont communes ou distinctes. La recherche d'un maximum de diffusion moléculaire, effectuée non plus par rapport à un gaz, mais par rapport aux caractéristiques d'un milieu poreux, nous a conduit à définir un milieu théorique, en une partie, constitué de pores ayant des formes identiques et des dimensions communes (page 156).

Notre étude expérimentale suppose l'indépendance des régimes d'écoulement et l'association en parallèle des espaces de pores dans lesquels s'effectuent ces écoulements. Ces hypothèses nous ont permis d'écrire l'équation générale de la perméabilité d'un milieu poreux (26). Elles serviront de base à l'étude expérimentale de l'écoulement par diffusion superficielle (Chap. V).

- CHAPITRE V -

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION SUPERFICIELLE

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de mesure de la perméabilité due à l'écoulement par diffusion superficielle. Pour bénéficier de la connaissance acquise avec les milieux poreux analysés dans les chapitres précédents (Chap. III et chap. IV), nous effectuons notre étude sur un échantillonnage de poudres identiques. Nous utilisons à ce sujet les résultats établis au chap. IV.

Dans l'étude expérimentale ci-après, nous exposons tout d'abord la méthode de mesure utilisée, nous présentons ensuite les résultats des mesures effectuées dans les conditions favorables à l'adsorption physique et à l'adsorption chimique. En dernier lieu, nous donnons l'interprétation de nos résultats.

I - METHODE DE MESURE UTILISEE -

La mesure de la perméabilité par diffusion superficielle ne peut être faite directement. Nous avons observé (Chap. I page 28) que le mécanisme de la diffusion superficielle paraissait être complémentaire de celui de la diffusion moléculaire de KNUDSEN. Au chap. IV, nous avons établi l'équation générale de l'écoulement d'un gaz dans un milieu poreux réel. Si nous réunissons toutes les conditions favorables à une adsorption physique ou chimique, cette équation comportera un terme complémentaire et s'écrira :

$$(1) \quad G = \left(D_{L1} + D_{G1} + D_{K1} + D_{S1} \right) \frac{\Delta C}{\Delta L} = D_1 \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

$$G = \left(\frac{D_{L2}}{\alpha_L} + \frac{D_{G2}}{\alpha_L} + \frac{D_{K2}}{\alpha_K} + \frac{D_{S2}}{\alpha_S} \right) \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

Avec l'élimination du régime d'écoulement laminaire, ces relations s'écrivent :

$$(2) \quad G = \left(D_{K1} + D_{S1} \right) \frac{\Delta C}{\Delta L} = D_1 \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

$$G = \left(\frac{D_{K2}}{\alpha_K} + \frac{D_{S2}}{\alpha_S} \right) \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

Le coefficient de diffusion superficielle est d'après les équations (1) et (2) égal à :

$$(3) \quad D_{S1} = D_1 - \left[D_{L1} + D_{K1} \right]$$

$$(4) \quad D_{S1} = D_1 - D_{K1}$$

Ces relations montrent que D_{s1} est mesurable si les coefficients de diffusion apparents D_1 , D_{L1} et D_{K1} le sont.

Les coefficients de diffusion D_{L1} et D_{K1} ont des valeurs qui ne peuvent être que transposées par rapport à celles qu'ils ont dans des conditions où il est possible d'admettre l'absence de diffusion superficielle.

Cette transposition peut se faire à partir d'un gaz de référence à la température de mesure de la diffusion superficielle ou avec le même gaz à températures différentes. Dans le premier cas, les coefficients X et Y de l'équation de perméabilité (Chap. I page 38)

$$(5) \quad G = X\bar{p} + Y$$

sont transposés à partir des coefficients correspondant de l'hélium dans les mêmes conditions de température et de pressions. Dans le deuxième cas, les valeurs des coefficients X et Y sont transposées à partir des coefficients du même gaz pris dans des conditions de température et de pressions pour lesquelles il est possible d'admettre l'absence de diffusion superficielle.

Les modalités du calcul de transposition sont les suivantes :

- Cas des régimes laminaires d'écoulement -

Si les gaz d'écoulement sont différents pour des conditions identiques de température et de pressions, nous avons d'après les indications du tabl. n° II :

$$(6) \quad \frac{\left[\frac{X}{Y} \right]_1}{\left[\frac{X}{Y} \right]_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1}$$

η : étant la viscosité des gaz.

Dans le cas où les gaz d'écoulement sont communs à des températures différentes,

$$(7) \quad \frac{\left[\frac{X}{X} \right]_{T_1}}{\left[\frac{X}{X} \right]_{T_2}} = \frac{\left[\frac{\eta}{\eta} \right]_{T_2}}{\left[\frac{\eta}{\eta} \right]_{T_1}} \frac{T_2}{T_1} \approx \left[\frac{T_2}{T_1} \right]^{3/2}$$

Nous admettons, dans cette relation, que la valeur de la viscosité est définie par la théorie cinétique des gaz :

$$(8) \quad \eta = \frac{1}{\pi \sigma^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}$$

- Cas des régimes moléculaires d'écoulement -

Les deux cas ci-dessus se retrouvent, pour des gaz différents à température constante nous avons :

$$(9) \quad \frac{\left[\frac{Y}{Y} \right]_1}{\left[\frac{Y}{Y} \right]_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Pour des gaz identiques à températures variables, nous obtenons :

$$(10) \quad \frac{\left[\frac{Y}{Y} \right]_{T_1}}{\left[\frac{Y}{Y} \right]_{T_2}} = \frac{\left[\frac{\sqrt{V}}{\sqrt{V}} \right]_{T_1}}{\left[\frac{\sqrt{V}}{\sqrt{V}} \right]_{T_2}} \frac{T_2}{T_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Les modalités de ces calculs supposent que les gaz considérés peuvent être constamment assimilés à des gaz parfaits. Ce n'est qu'à cette condition qu'il est possible d'appliquer les formules du tabl. n° II (chap. 1 page 43) pour exprimer les coefficients de diffusion.

Le calcul des valeurs transposées devrait tenir compte de la variation des énergies d'adsorption en fonction des gaz d'écoulement et, de cette variation, pour un même gaz, en fonction des températures. Si nous comparons les coefficients de diffusion de deux gaz différents à la même température, dans des conditions identiques pour un même milieu, nous avons :

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\left[t_1 + t_2 \right] \text{ relatif au gaz n}^\circ 2}{\left[t_1 + t_2 \right] \text{ relatif au gaz n}^\circ 1} \quad (11)$$

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\frac{d}{\bar{M}_2} + t_0 \exp \left[\frac{E_2}{RT} \right]}{\frac{d}{\bar{M}_1} + t_0 \exp \left[\frac{E_1}{RT} \right]}$$

Si $E_1 = E_2$

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\bar{M}_1}{\bar{M}_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad (12)$$

Si nous ne tenons compte que des énergies d'adsorption, nous avons :

$$\frac{D_1}{D_2} = \exp \frac{E_2}{E_1} \quad (13) \quad \text{ou} \quad \text{Log} \frac{D_1}{D_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Si maintenant nous comparons les coefficients de diffusion d'un même gaz à températures différentes, nous avons :

$$(14) \quad \frac{D_{T1}}{D_{T2}} = \frac{\frac{d}{\bar{N}_{T2}} + t_o \exp \left[\frac{E}{RT_2} \right]}{\frac{d}{\bar{N}_{T1}} + t_o \exp \left[\frac{E}{RT_1} \right]}$$

L'expression du coefficient de diffusion de KNUDSEN ne tient pas compte de l'influence des énergies d'adsorption. Dans ce cas :

$$(15) \quad \frac{D_{T1}}{D_{T2}} = \frac{\bar{N}_{T1}}{\bar{N}_{T2}} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

Par contre, si nous ne tenons compte que de la variation des énergies d'adsorption, nous écrivons :

$$\frac{D_{T1}}{D_{T2}} = \exp \left[\frac{T_1}{T_2} \right]$$

Cette dernière relation montre que le coefficient de diffusion D_1 est, en fonction des températures décroissantes, inférieur à la valeur que lui donne la formule de transformation classique n° 15. Nous remarquons d'ailleurs que nous avons aussi :

$$\frac{D_{T1}}{D_{T2}} = \frac{\frac{d}{\bar{N}_2} + t_o \exp \left[\frac{E}{RT_2} \right]}{\frac{d}{\bar{N}_1} + t_o \exp \left[\frac{E}{RT_1} \right]} < \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

puisque $T_2 > T_1$

La formule de transformation n° 11 nous place devant une incertitude quant aux valeurs exactes des énergies d'adsorption. C'est pourquoi, dans notre étude expérimentale, nous n'utilisons que la formule de transformation n° 15 qui donne à la diffusion moléculaire, à température T1, des valeurs supérieures à celles qu'elle devrait avoir. Les valeurs de la perméabilité par diffusion superficielle que nous exprimons sont donc inférieures à celles qui correspondent à la réalité.

II - PROTOCOLE EXPERIMENTAL -

Dans notre étude expérimentale, nous effectuons nos mesures à partir des paliers de l'écoulement moléculaire. Nous exploitons néanmoins, certains de nos résultats, à partir des régimes normaux d'écoulement.

Le protocole expérimental que nous adoptons est le suivant :

1°) Relevé de la courbe n° I de perméabilité en fonction des pressions moyennes et des pertes de charge,

$$G = f(P, \Delta P)$$

dans les conditions où il n'y a pas de diffusion superficielle. Ce relevé est effectué avec deux gaz différents (N_2 et H_2) dans les mêmes conditions que celles définies pour les mesures du même type, dans le chap. IV.

2°) Même relevé, courbe n° II, avec le gaz dont on mesure la perméabilité par diffusion superficielle dans les conditions où l'adsorption physique ou chimique est étudiée.

3°) Relevé identique au 1er relevé, courbe n° III.

Le relevé n° I donne les valeurs X_1 et Y_1 des coefficients de perméabilité dans les conditions normales de températures et de pressions. Le calcul de transposition permet d'exprimer les coefficients de perméabilité X'_1 et Y'_1 des écoulements, suivant les régimes laminaires et moléculaires dans les conditions où la diffusion superficielle est mesurée. Le résultat de cette transposition permet le tracé de la courbe (N° I').

Le relevé de la courbe n° II exprime la perméabilité d'un milieu poreux, dans les conditions de température favorable à une adsorption physique ou chimique, suivant l'ensemble des régimes d'écoulement susceptibles de s'y établir.

La différence entre les ordonnées des courbes n° II et (I') se traduit par la courbe n° (II') qui exprime la perméabilité par diffusion superficielle.

Le relevé de la courbe n° III est identique à celui de la courbe n° I. Il a pour but de confirmer les bases sur lesquelles les valeurs transposées ont été calculées et de vérifier qu'aucun changement n'est intervenu dans la texture des milieux poreux analysés.

Nous retrouvons ci-après, sur les réseaux de courbes que nous présentons dans nos résultats d'étude, les 5 courbes n° I, (I'), II, (II'), III qui nous permettent d'exprimer les variations de la perméabilité par diffusion superficielle et de donner à cette perméabilité une valeur approchée.

III - RESULTATS -

1°) Etude expérimentale de la diffusion superficielle dans les conditions favorables à l'adsorption physique.

Cette étude est effectuée sur des échantillons comportant des poudres d'agglomérats : poudres de magnésie et d'alumine B, une poudre microporeuse : alumine C. Les caractéristiques des échantillons analysés sont rappelées dans le tableau n° XV.

Les réseaux de courbes qui donnent les résultats des expériences réalisées groupent les courbes types n° (I), (I'), (II), (II') et III définies par notre protocole expérimental.

Les réseaux de courbes n° 35bis 36 et 37 sont établis à partir d'un écoulement moléculaire, les réseaux n° 38, 39 et 40 le sont à partir d'un écoulement suivant le régime normal. Ils concernent dans l'ordre, les poudres de magnésie, d'alumine B et d'alumine C.

Les réseaux de courbes n° 41 et 42 permettent de faire un parallèle entre les courbes de perméabilité par diffusion superficielle et les isothermes d'adsorption de l'azote à la température de 77°K des poudres correspondantes.

Les échantillons de poudres de magnésie et d'alumine B présentent (Réseau n° 42) des courbes de perméabilité identiques (N°1 et 2). Il n'en est pas de même en ce qui concerne l'échantillon de poudre d'alumine C.

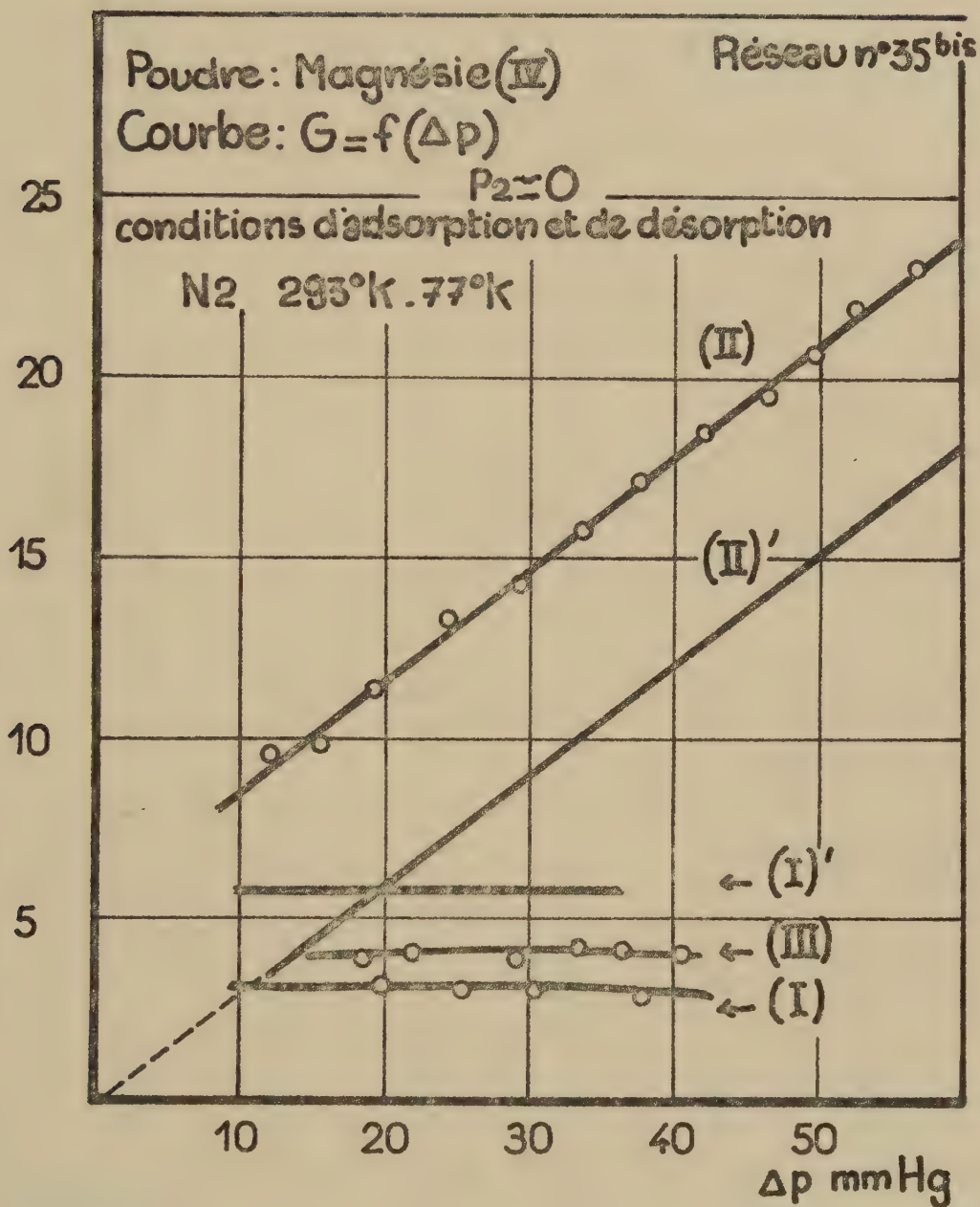
TABLEAU N° XV

Poudres analysées	Caractéristiques géométriques des échantillons		Poids	Porosité totale ϵ_t
	Epaisseur	A		
	cm	cm ²		
Magnésie	3	1,038	2,6618	0,64
Alumine B	2,3	1,038	0,4117	0,96
Alumine C	2,5	1,038	1,8002	0,83
Oxyde de cobalt	2	1,65	5,8515	0,75

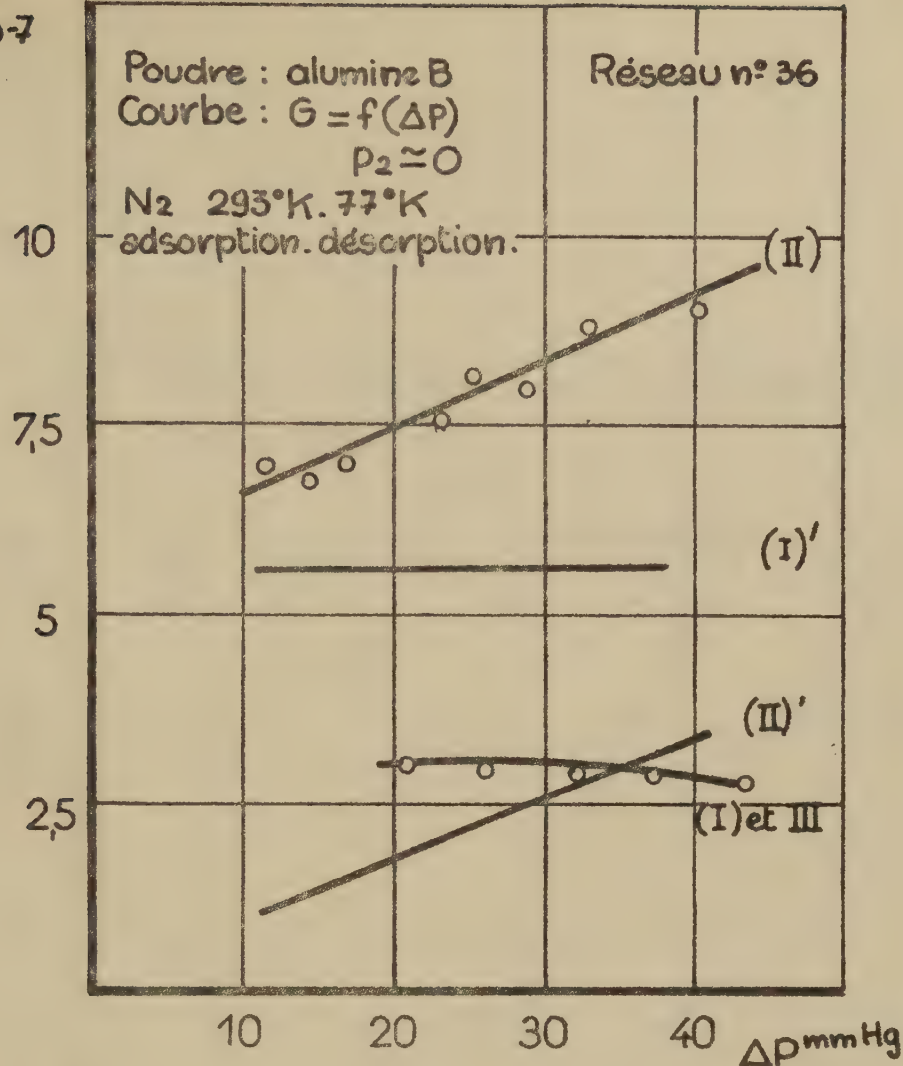
*Etude de la diffusion superficielle caractéristique
des échantillons analysés*

T

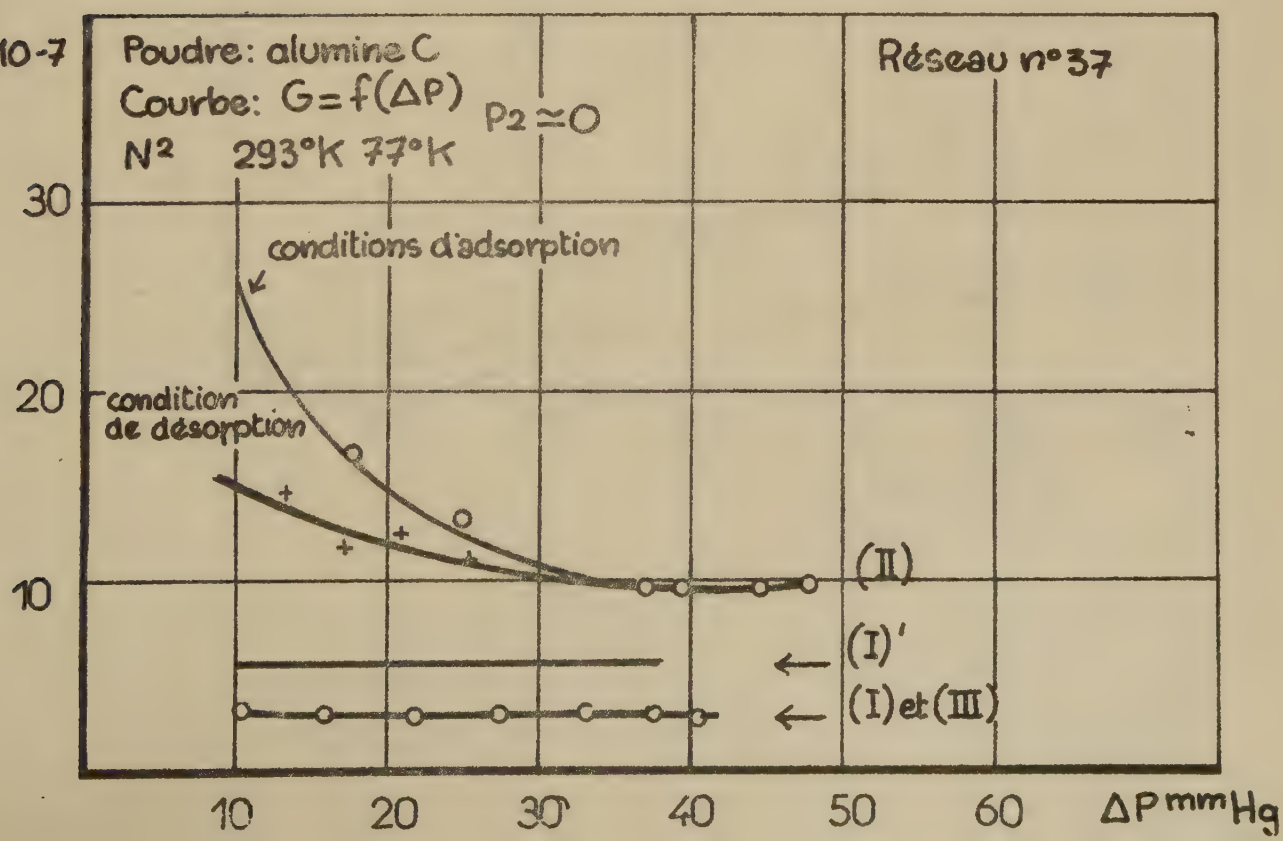
$G \cdot 10^{-7}$



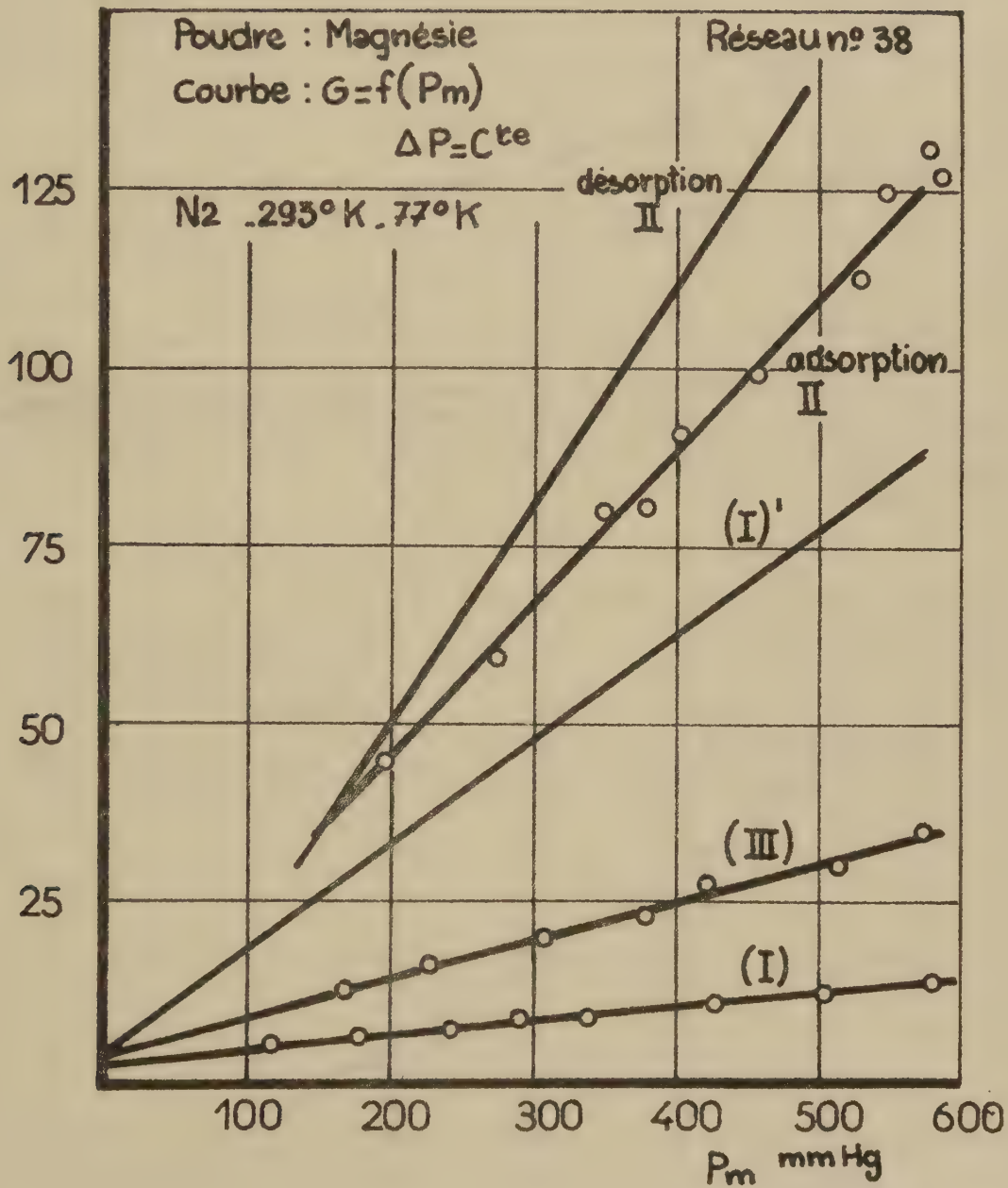
G.10-7

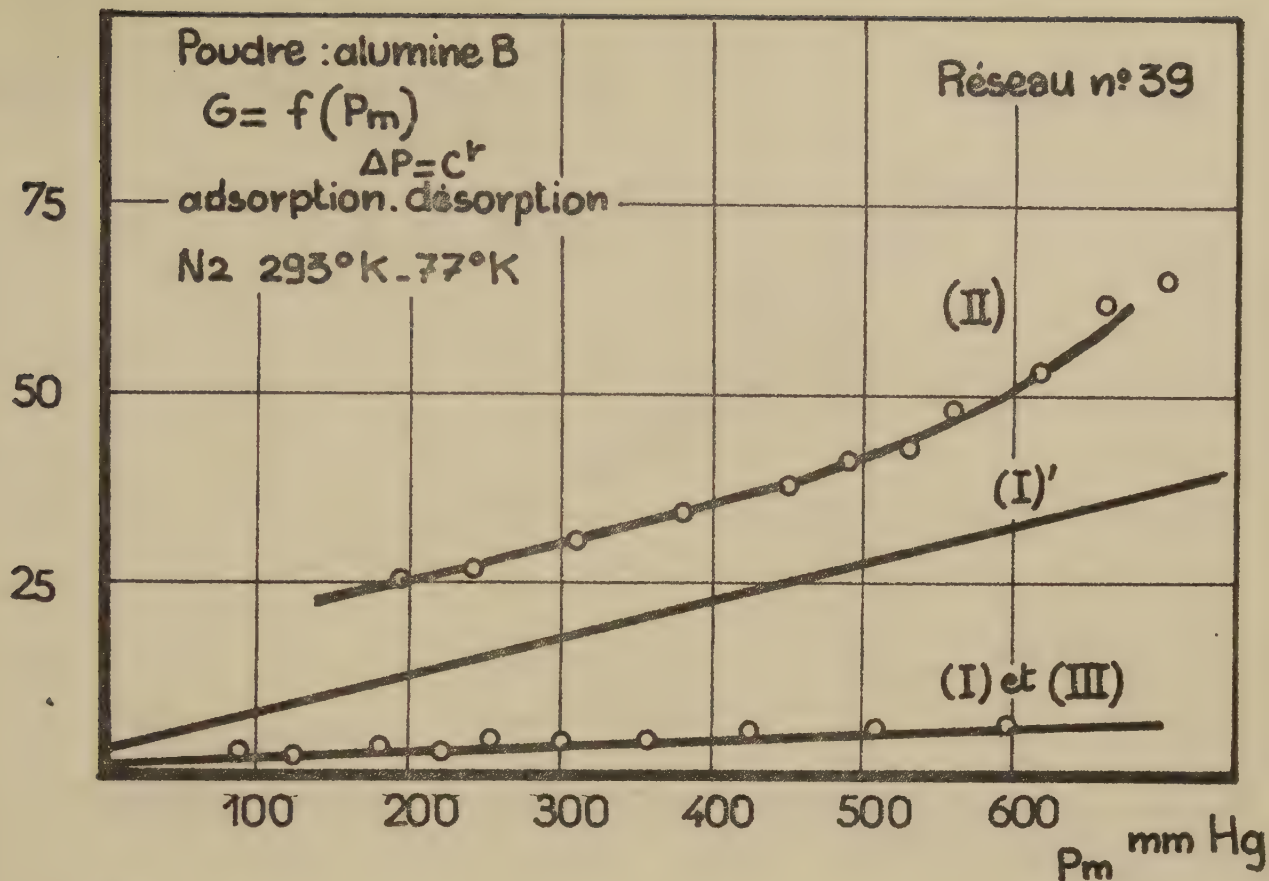


G.10-7

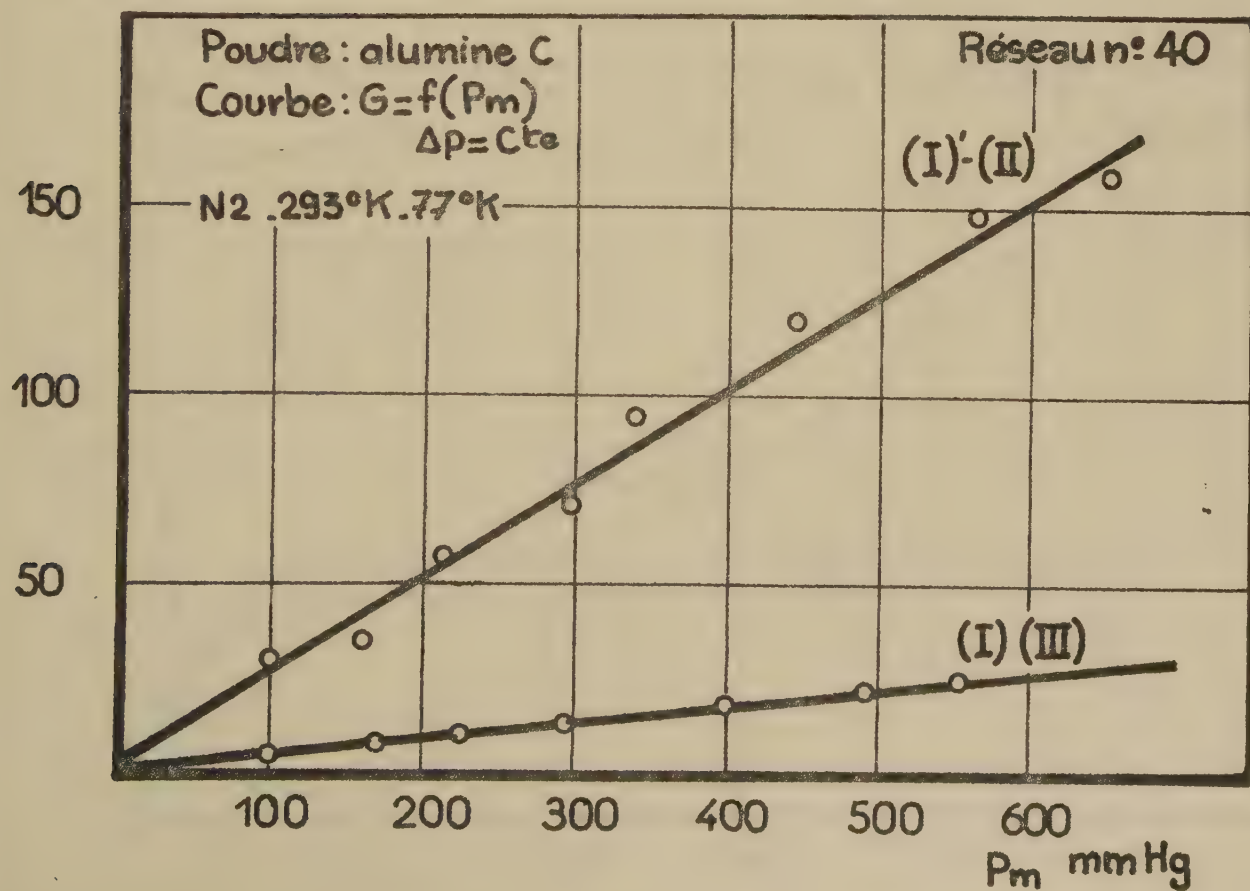


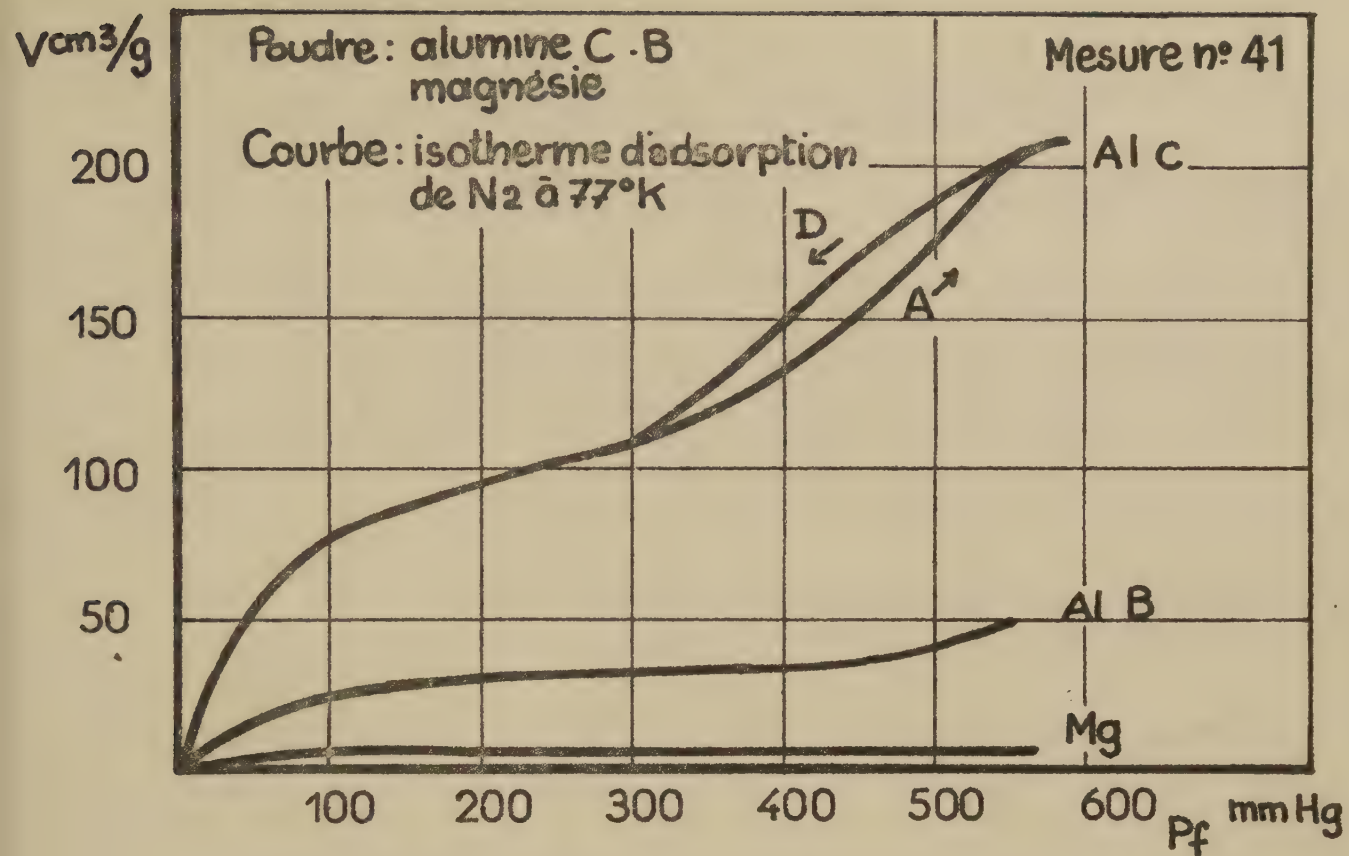
$G \cdot 10^{-7}$



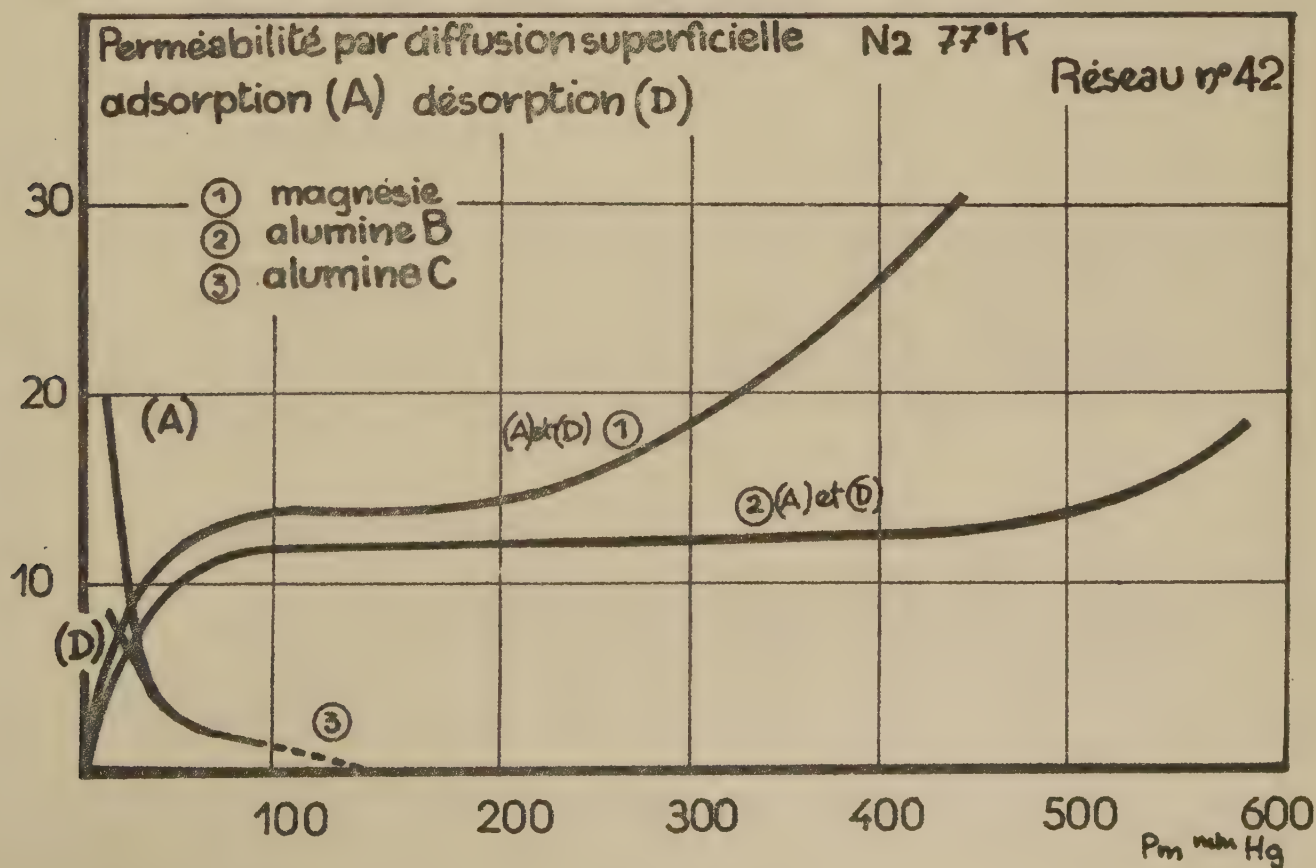


$G \cdot 10^{-7}$





G10-7



2°) Etude expérimentale de la diffusion superficielle dans les conditions favorables à l'adsorption chimique.

Nous avons recherché comment variait la perméabilité d'un lit de poudre lorsque ce dernier était l'objet d'une réaction chimique.

Pour cela, nous avons choisi la poudre d'oxyde de cobalt CoO dont les grains sphériques d'un diamètre de $0,20$ à $0,25 \mu$ (fig. n° 32) tendent à s'organiser en agglomérats de tailles variables pouvant atteindre les valeurs de 10μ . Placé dans un courant d'air ou d'oxygène, à une température de 100°C , l'oxyde de cobalt présente, en effet, la possibilité de se transformer en oxyde trivalent Co_2O_3 (47).

Les mesures effectuées se subdivisent essentiellement en deux parties :

- Mesure dans les conditions de l'adsorption physique avec l'azote et le gaz carbonique, réseau de courbes n° 43, 44 et 46.
- Mesure dans les conditions de l'adsorption chimique, réseau de courbes n° 47.

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS -

1°) La perméabilité par diffusion superficielle dans les conditions favorables à l'adsorption physique.

a) Interprétation particulière à chaque poudre.

POUDRE DE MAGNESIE -

L'écart existant entre les mesures du type I et III sur le réseau de courbes n°35bis laisse supposer un changement de texture du milieu poreux. Ce changement est apparu au moment de la formation des couches multimoléculaires. En effet, les mesures de perméabilité sont réversibles sur couches monomoléculaires, elles deviennent irréversibles sur couches multimoléculaires. Le volume apparent de l'échantillon n'ayant pas varié, nous avons recommencé une mesure complète (réseau n° 51) qui nous a permis de confirmer l'effet observé.

POUDRE D'ALUMINE B -

La concordance des résultats des mesures, courbes type I et III (réseaux n° 36 et 39) confirme la valeur des courbes de perméabilité de l'écoulement par diffusion superficielle. Au cours des mesures, il

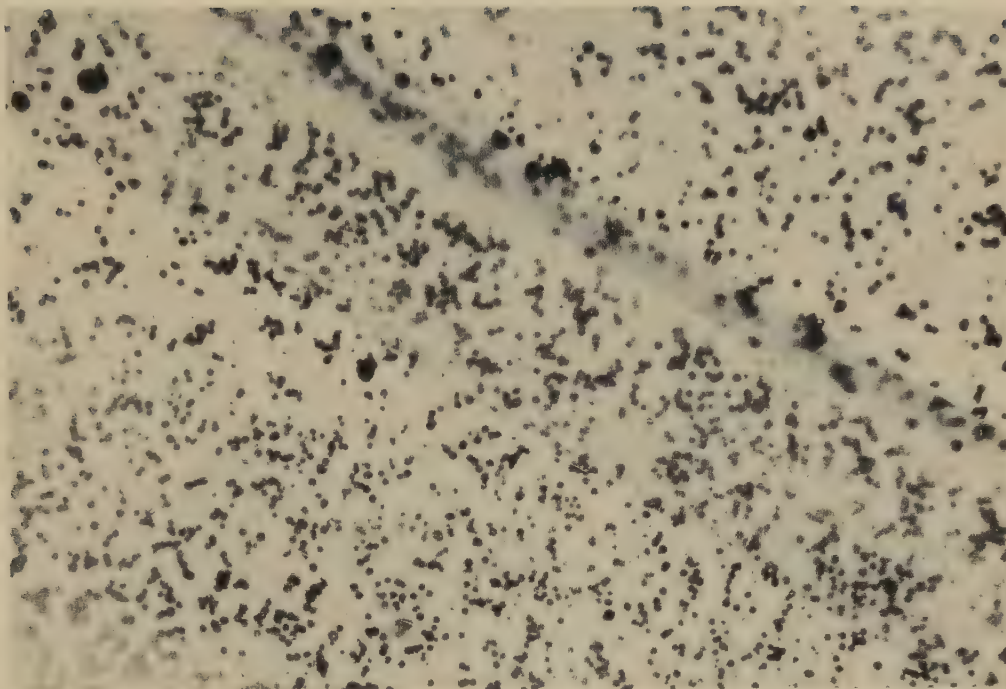
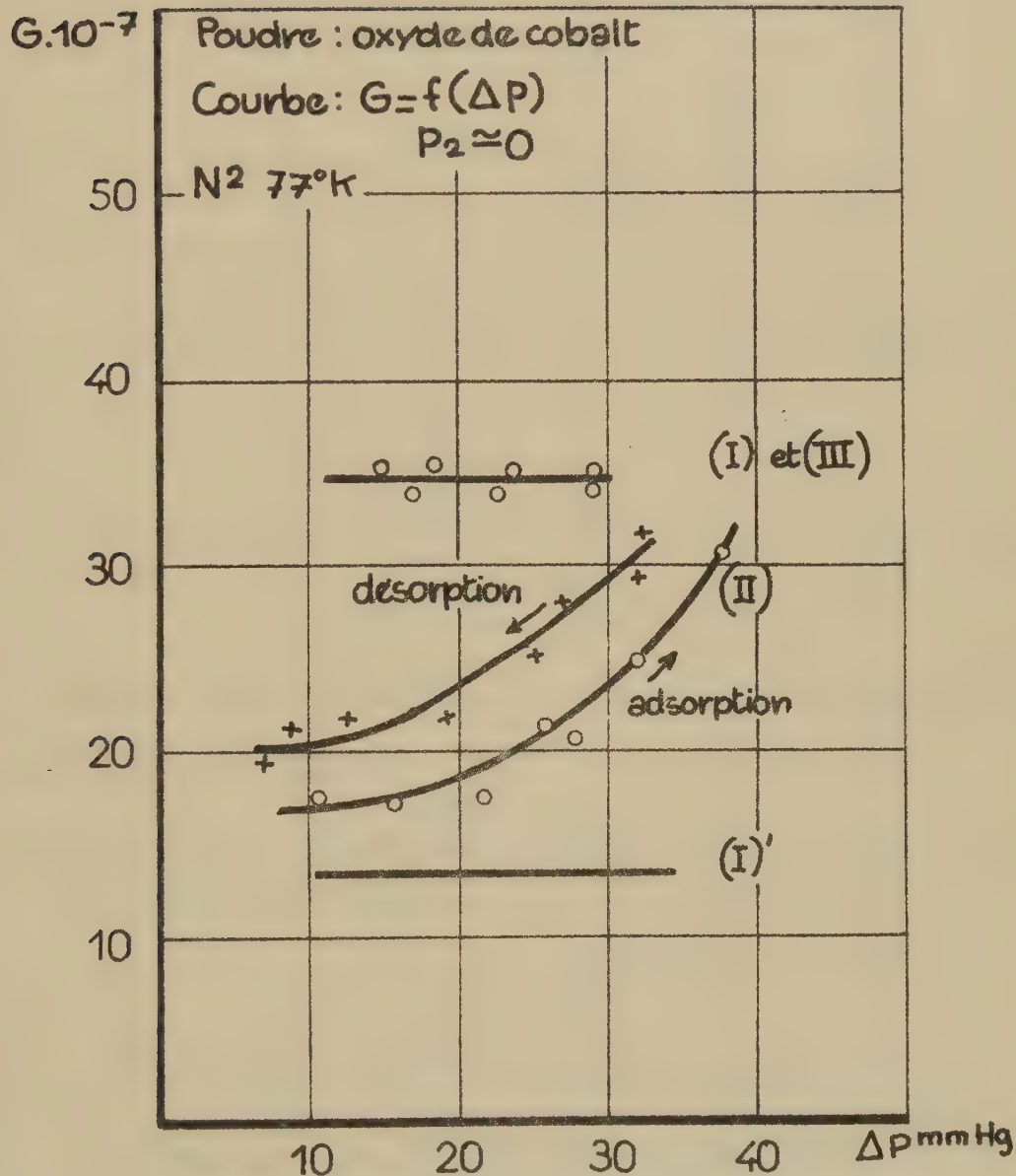


Fig. N° 32

2,5 μ

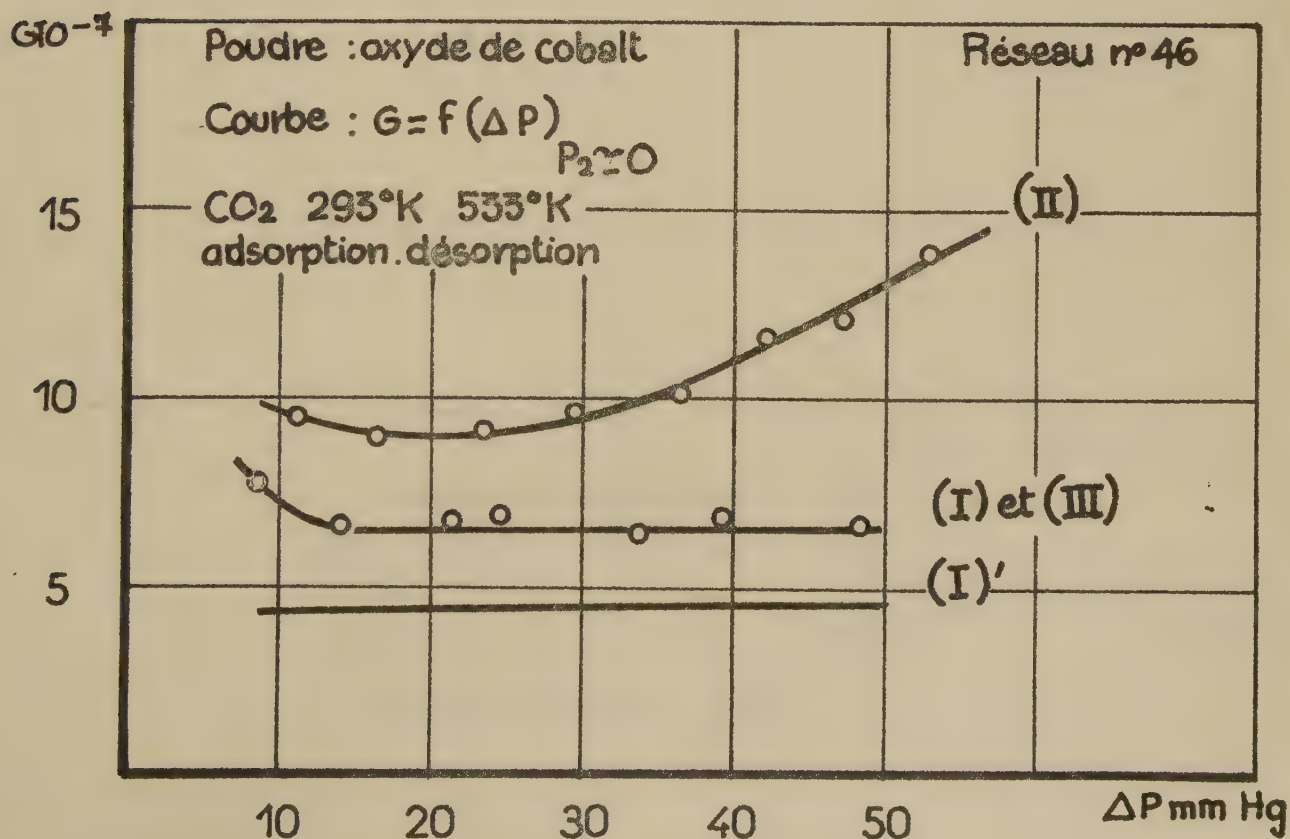
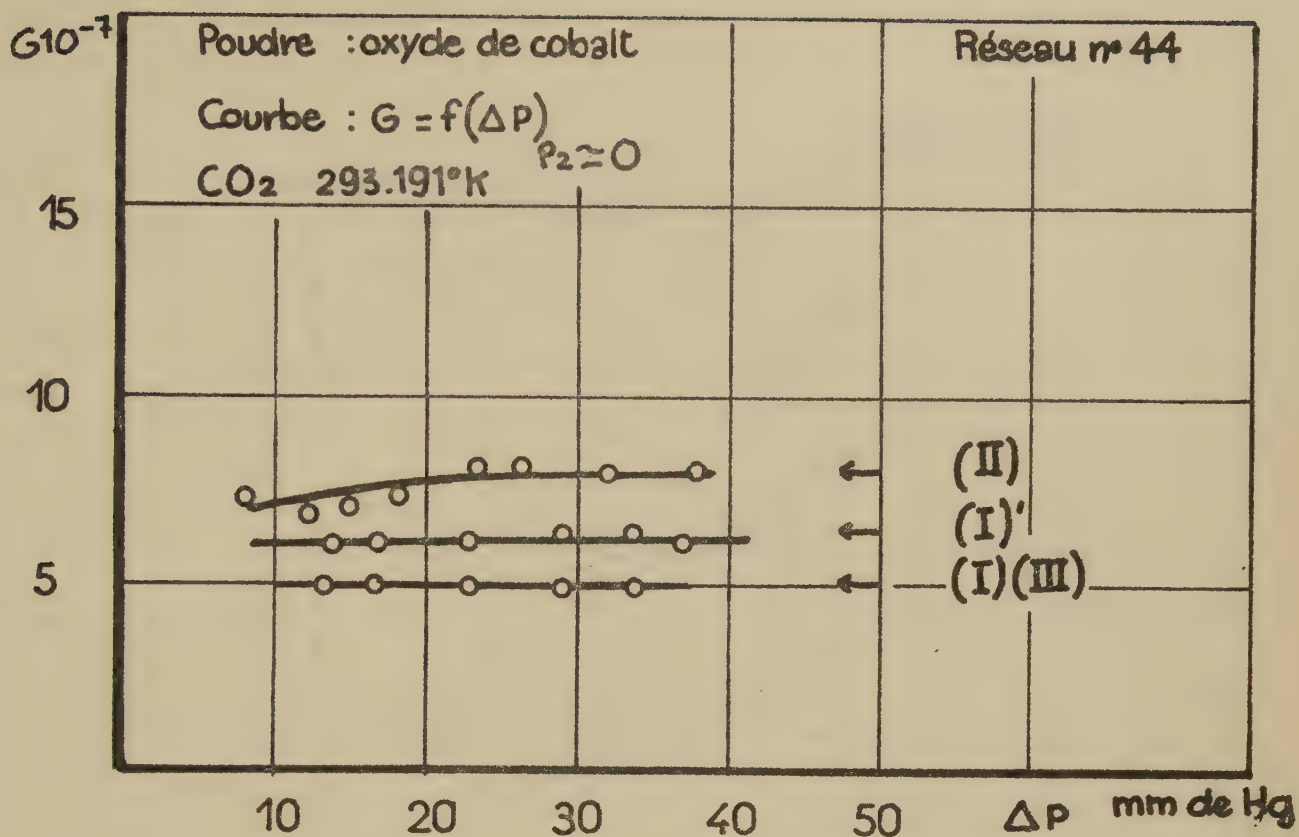
Poudre d'oxyde de cobalt

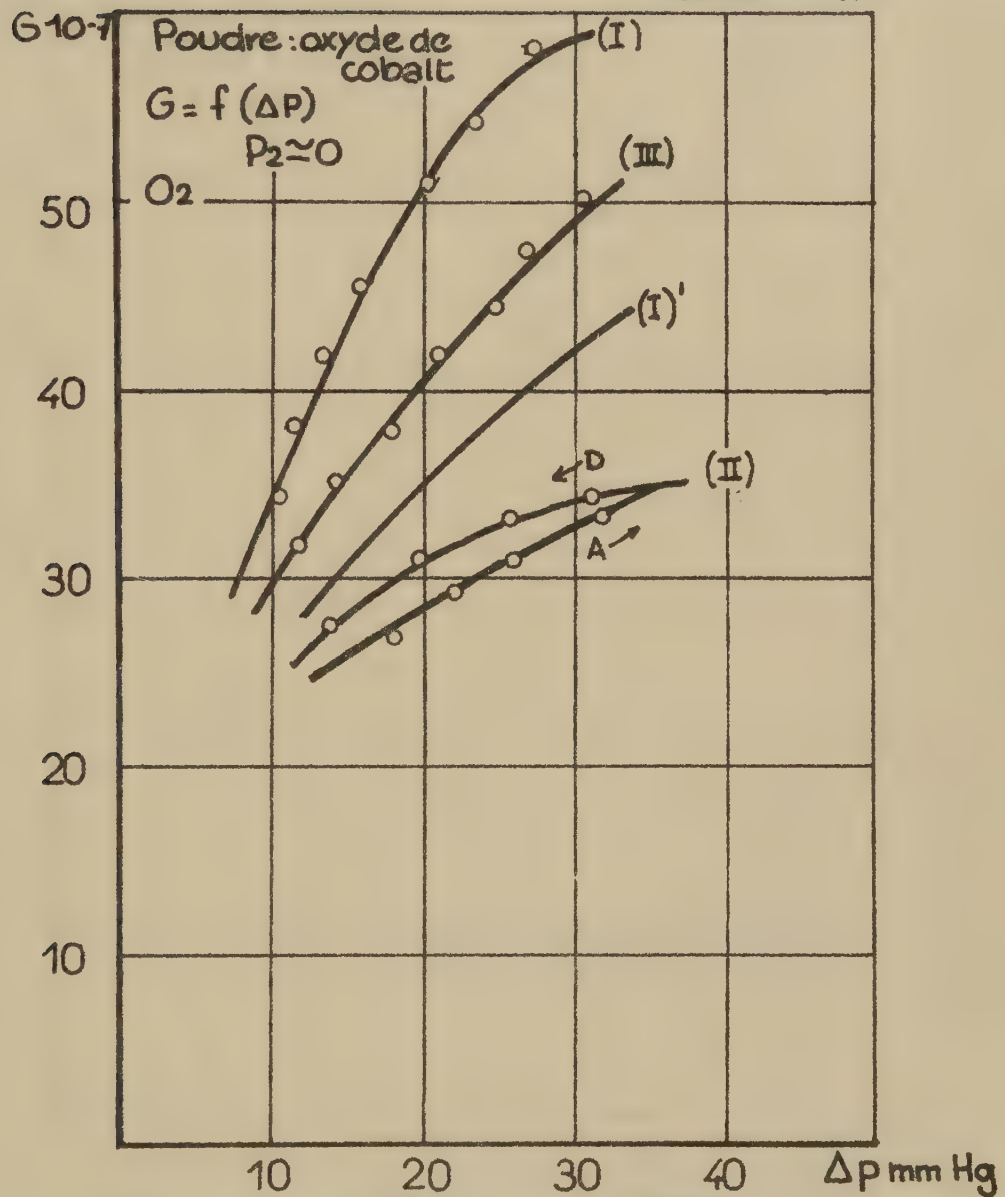
Cette photo montre que les grains de la poudre d'oxyde de cobalt sont assimilables à des sphères d'un diamètre de 0,20 à 0,25 μ . Ils présentent une nette tendance à se constituer en agglomérats de tailles variables (de l'ordre de 1 μ). Un échantillon de poudre non préparé présente des agglomérats dont les dimensions atteignent les valeurs de 10 μ .



(I) mesure faite à l'hélium à $77^\circ K$

(I)' " transposée à l'azote





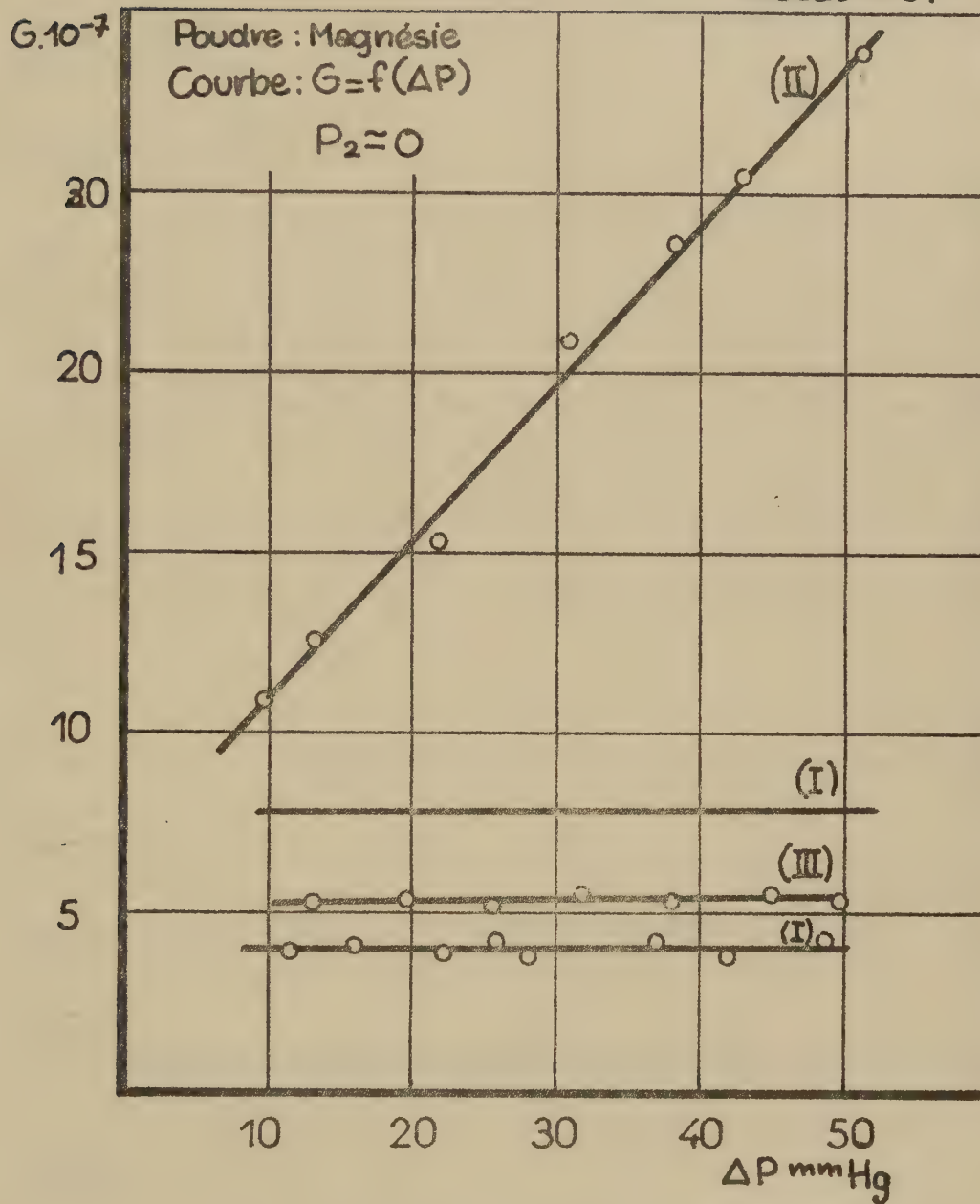
I écoulement diffusionnel à 293°K

III " " 293°K

II { D " " 400°K condition de désorption
 A " " 400°K " " d'adsorption

I' valeur transposée de III

Réseau n° 51



n'y a pas eu de changement dans la texture du milieu. C'est d'ailleurs ce que confirme la réversibilité des résultats établis sur couches monomoléculaires et multimoléculaires dans les conditions d'adsorption et de désorption.

POUDRE D'ALUMINE C -

La courbe n° 37 (II') n'exprime pas, selon nous, un écoulement par diffusion moléculaire ou superficielle. Elle traduit une adsorption qui est maximum pour une pression moyenne voisine de 10mm de Hg. qui décroît ensuite lorsque la saturation des sites d'adsorption est atteinte. Cette courbe, comme l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77°K présente un hystérésis. Nous n'avons pu rattacher l'irréversibilité observée dans les conditions d'adsorption et de désorption avec les paramètres qui l'expliquent : porosité interne et surface massique. La valeur très élevée de cette dernière et les dimensions des micropores voisines de celles des molécules adsorbées nous permettent de supposer, qu'au cours de l'adsorption, il y a un "remplissage" presque complet de l'espace " $\sqrt{1}$ " des micropores par le gaz d'écoulement à l'état condensé. L'absence d'un écoulement par diffusion qui en résulte est confirmée par la concordance des courbes (I') et (II) du réseau n° 40.

b) Interprétation commune à toutes les poudres.

Nous notons tout d'abord, l'allure générale des courbes de perméamétrie des poudres d'agglomérats et de la poudre microporeuse d'alumine C.

Sur ces courbes (Réseau n° 42) nous distinguons pour les poudres de magnésie et d'alumine B trois zones distinctes :

ZONE n° 1 :

Correspondant à l'écoulement par diffusion superficielle sur les couches monomoléculaires d'adsorption.

ZONE n° 2 :

Correspondant à l'écoulement par diffusion superficielle sur les couches multimoléculaires d'adsorption.

ZONE n° 3 :

Correspondant à l'écoulement par capillarité qui s'opère dans les pores les plus petits. Cet écoulement croît rapidement avec le

remplissage des pores par le gaz condensé.

Nous envisageons ensuite de déterminer de quelle manière il est possible de rattacher les valeurs des coefficients de perméabilité aux coefficients de diffusion superficielle apparents D_{s1} et vrais D_{s2} . Nous avons observé au chap. I (page 28) que l'écoulement par diffusion superficielle pouvait s'effectuer, soit par migration des molécules le long d'une paroi par une succession de sauts de sites à sites d'énergie variable, soit par l'effet d'une "pression de surface" qui s'exerce sur les molécules adsorbées dans une couche monomoléculaire ou multimoléculaire.

Si l'écoulement par diffusion superficielle s'effectue suivant le mécanisme rappelé avec la 1ère hypothèse ci-dessus, les coefficients de diffusion vrais et apparents peuvent être exprimés, soit par la théorie cinétique des gaz, soit par l'application de la relation que nous avons proposée pour la diffusion moléculaire (relation Chap. IV)

b1) Valeur des coefficients de diffusion d'après la théorie cinétique des gaz.

Cette valeur est traduite par la relation suivante :

$$(16) \quad D_{s2} = \frac{1}{4} \bar{v} \lambda_s$$

dans laquelle :

D_{s2} : est le coefficient de diffusion vrai.

$\bar{v}$: la vitesse thermique moyenne.

λ_s : le libre parcours moyen des molécules adsorbées. Ce libre parcours moyen est égal à la distance moyenne δm qui sépare deux sites d'adsorption consécutifs.

Le coefficient de diffusion apparent est égal à :

$$(17) \quad D_{s1} = \frac{1}{4} \bar{v} \alpha_s \lambda_s$$

avec :

α_s : coefficient définissant la portion d'espace où s'effectue la diffusion superficielle.

$$(18) \quad \alpha_s = \frac{s}{S_r}$$

s : est la surface recouverte par les couches monomoléculaires et multimoléculaires. La valeur de "s" dépend de celle de la pression moyenne.

S_r : surface massique de la poudre.

b2) Valeur des coefficients de diffusion d'après la relation proposée pour la diffusion moléculaire de KNUDSEN.

Si nous appliquons la relation (chap. IV page 139)

$$(19) \quad D_{K2} = \frac{\beta \Sigma^2}{\eta (t_1 + t_2)}$$

nous obtenons dans le cas de la diffusion superficielle :

$$(20) \quad D_{s2} = \frac{\beta_s \Sigma^2}{\eta t_2}$$

avec :

- valeur du coefficient β_s : le coefficient β défini pour l'écoulement moléculaire était égal à :

$$\beta = \frac{1}{3} P_i \quad (\text{chap. IV page 139})$$

Nous admettons que le coefficient β_s , dans le cas de diffusion superficielle, est égal à :

$$(21) \quad \beta_s = \beta P'_i$$

P'_i : est la probabilité que possède une molécule entrant en contact avec une paroi solide, de rester dans l'espace bidimensionnel défini sur cette paroi.

Σ^2 : unité d'aire intéressée par la diffusion superficielle. Si δ est la distance moyenne qui sépare deux sites consécutifs nous avons :

$$\Sigma^2 = \delta^2$$

η : nombre de chocs molécules, parois des pores par unité d'épaisseur de l'échantillon.

t_2 : temps pendant lequel une molécule reste dans un site d'adsorption donné.

$$t_2 = t_0 \exp \left[\frac{\gamma E_A}{RT} \right]$$

Le coefficient γ que nous introduisons est un coefficient numérique inférieur à l'unité. Ce coefficient traduit le fait suivant : la diffusion superficielle nécessite une énergie d'activation moyenne e_a inférieure à celle exigée par la diffusion moléculaire.

Nous écrivons :

$$(22) \quad e_a = \gamma E_A$$

Frenkel (18) propose pour la diffusion superficielle un coefficient de diffusion dont l'expression se rapproche de celle définie par la relation n° 20. En partant de la relation n° 16 :

$$D_s = \frac{1}{4} \bar{v} \lambda s$$

Cet auteur montre que le coefficient D_{s2} est égal à :

$$(23) \quad D_{s2} = \frac{1}{4} \frac{\delta^2}{t_0 \exp \left[\frac{\gamma EA}{RT} \right]}$$

Il admet que la vitesse de déplacement en surface des molécules est égale à :

$$\bar{v} = \frac{\delta}{t_2}$$

et que :

$$\lambda_s = \delta$$

Les relations n° 20 et 23 sont identiques si nous posons :

$$\frac{\beta_s}{\eta} = \frac{1}{4}$$

Si, avec la deuxième hypothèse ci-dessus énoncée, nous admettons que l'écoulement par diffusion superficielle a lieu sous l'effet d'une pression de surface, nous écrivons l'équation de perméabilité ci-après :

$$(24) \quad G_s = B_s \frac{\Delta \phi}{\Delta L}$$

B_s : Coefficient de perméabilité de l'écoulement par diffusion superficielle.

$\Delta\phi$: perte de charge d'une pression de surface.

BABBITT (20) qui a proposé la relation n° 24 ci-dessus, rattache les valeurs de B_ϕ et de ϕ aux valeurs connues, pressions et surfaces en écrivant :

$$\Delta p = \sum_s C \cdot d\phi$$

avec :

$\sum_s$: aire occupée par la concentration unité "C" d'une mole adsorbée.

Quelles que soient les hypothèses retenues par le calcul des coefficients de diffusion apparents et vrais, l'expression de ceux-ci n'a pu être assurée pour les raisons suivantes :

- Tout d'abord, la méthode de mesure que nous avons utilisée nous a seulement permis de faire une évaluation de valeur de l'écoulement par diffusion superficielle.

En supposant que nous ayons pu mesurer précisément l'écoulement par diffusion superficielle, l'expression des coefficients de diffusion correspondant ne peut être effectuée. Il n'est pas possible de calculer les valeurs de α_s et β_s et de γ et δ dans le cas où la première hypothèse serait retenue pour les calculs.

Par ailleurs, nous sommes obligés de faire de nombreuses réserves sur l'équation générale de l'écoulement dans un milieu poreux (chap. IV page 165). En effet, le mécanisme de la diffusion moléculaire n'est pas indépendant de celui de la diffusion superficielle. L'association en parallèle des espaces de pores existant ne paraît pas correspondre à la réalité. Nous notons également la difficulté qu'il y a de juger indifféremment un écoulement par diffusion moléculaire et superficielle par rapport à une variation de concentration " ΔC " existant dans un espace tridimensionnel et par rapport à une unité d'épaisseur ΔL d'un échantillon poreux.

2°) La perméabilité par diffusion superficielle dans les conditions favorables à l'adsorption chimique.

L'étude de la diffusion superficielle dans les conditions de l'adsorption physique précède celle qui est faite ensuite dans les conditions d'une adsorption chimique.

Les courbes n° 48 et 48 bis donnent la perméabilité par diffusion superficielle et l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77°K. Les courbes 49-49 bis, 50-50 bis expriment les mêmes résultats pour le gaz carbonique aux températures de 191°K et 533°K.

Pour un même gaz (CO_2), à des températures différentes, nous observons que la perméabilité par diffusion croît avec les valeurs des volumes de gaz adsorbés. Les isothermes d'adsorption de l'oxygène à 293°K et à 400°K (courbe 47 bis) nous montrent par conséquent que l'écoulement de l'oxygène, suivant la diffusion superficielle, dans les conditions de l'adsorption physique, doit être faible. Aux températures plus élevées, 400°K, la réaction chimique s'amorce, elle influence la perméabilité du lit de poudre considéré, c'est ce que traduisent les courbes (I), (II) et (III) du réseau n° 47.

La courbe n° (I) donne, avec l'oxygène, les valeurs de la perméabilité à température normale.

La courbe n° (II) exprime, en cours de réaction, dans les conditions de l'adsorption et de la désorption, les variations de la perméabilité en fonction des pressions moyennes de mesure.

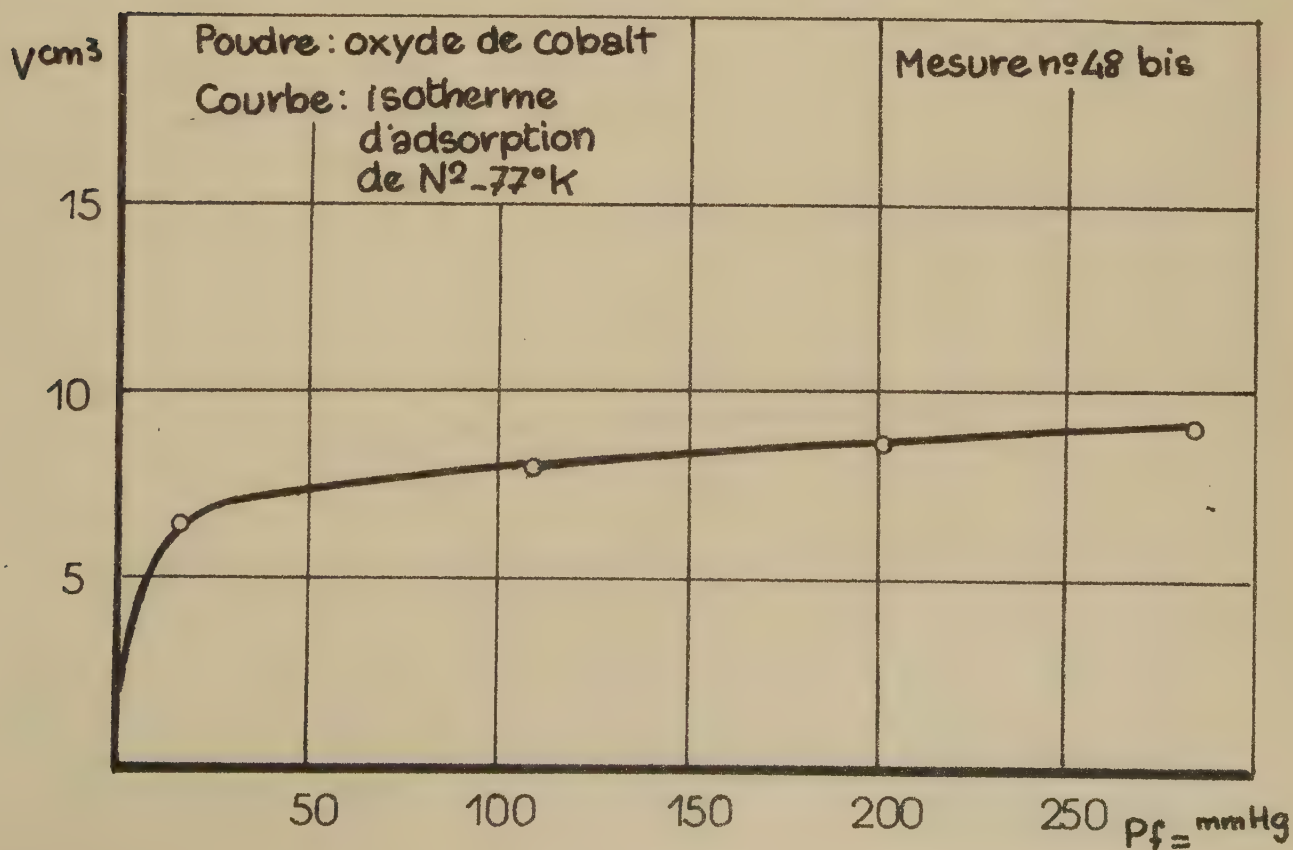
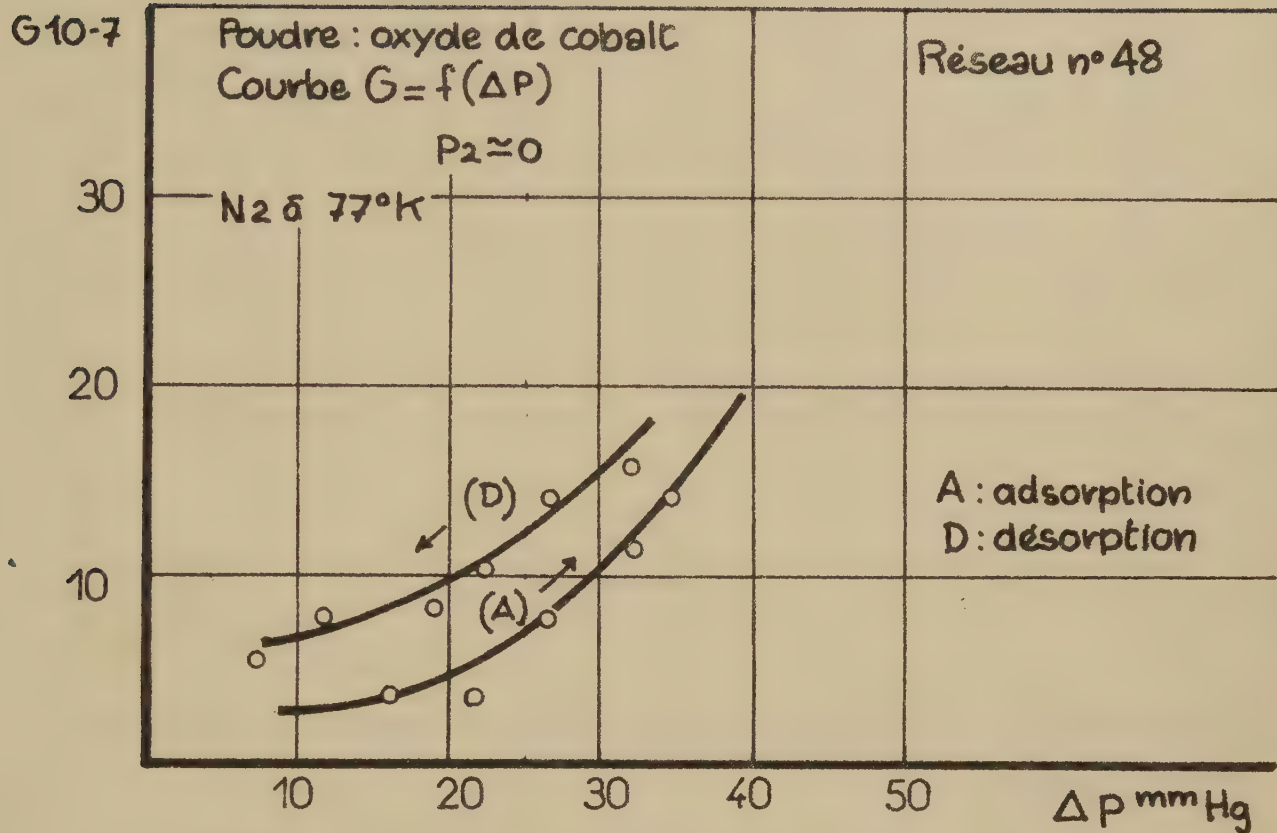
La courbe n° (III) est relevée dans les mêmes conditions que la courbe n° (I). Les courbes (I et (III) donnent la perméabilité de l'échantillon analysé avant et après la réaction.

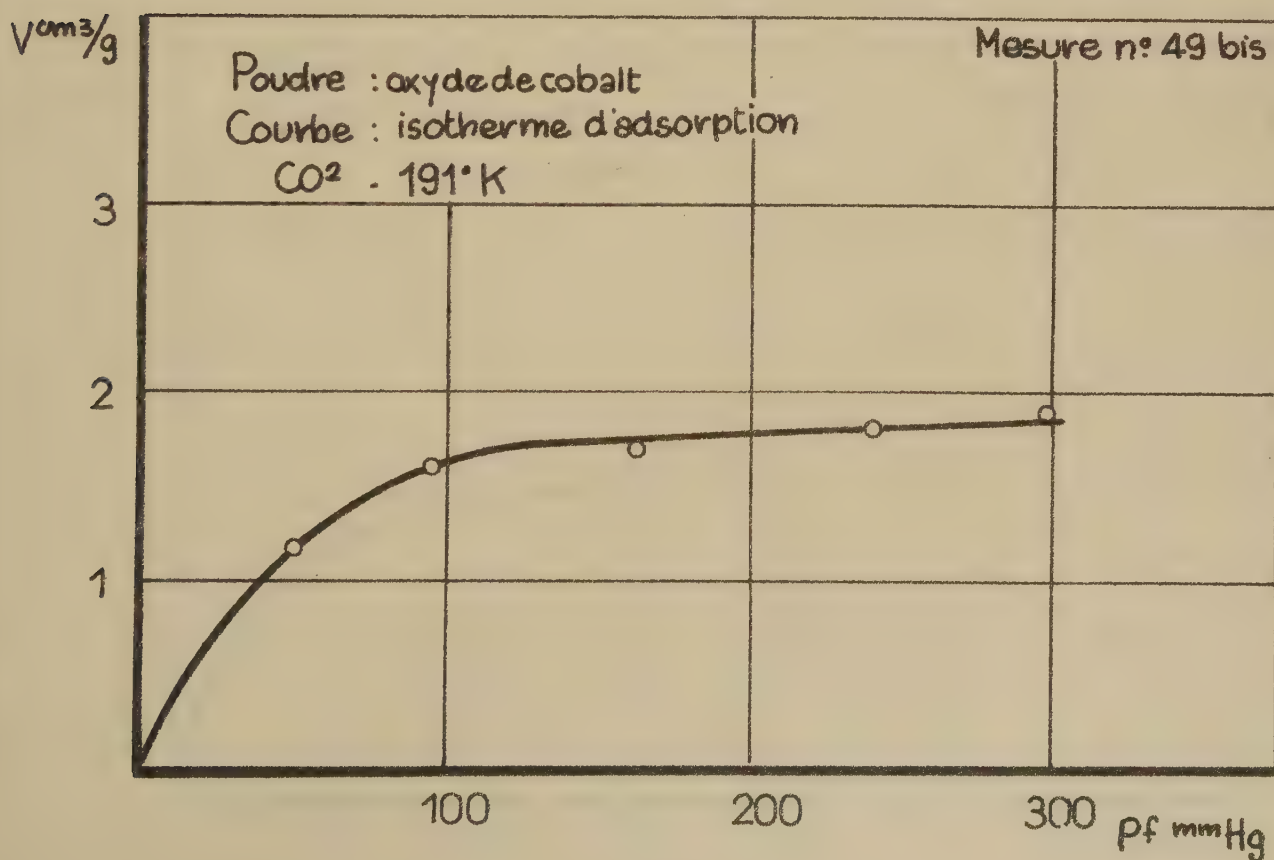
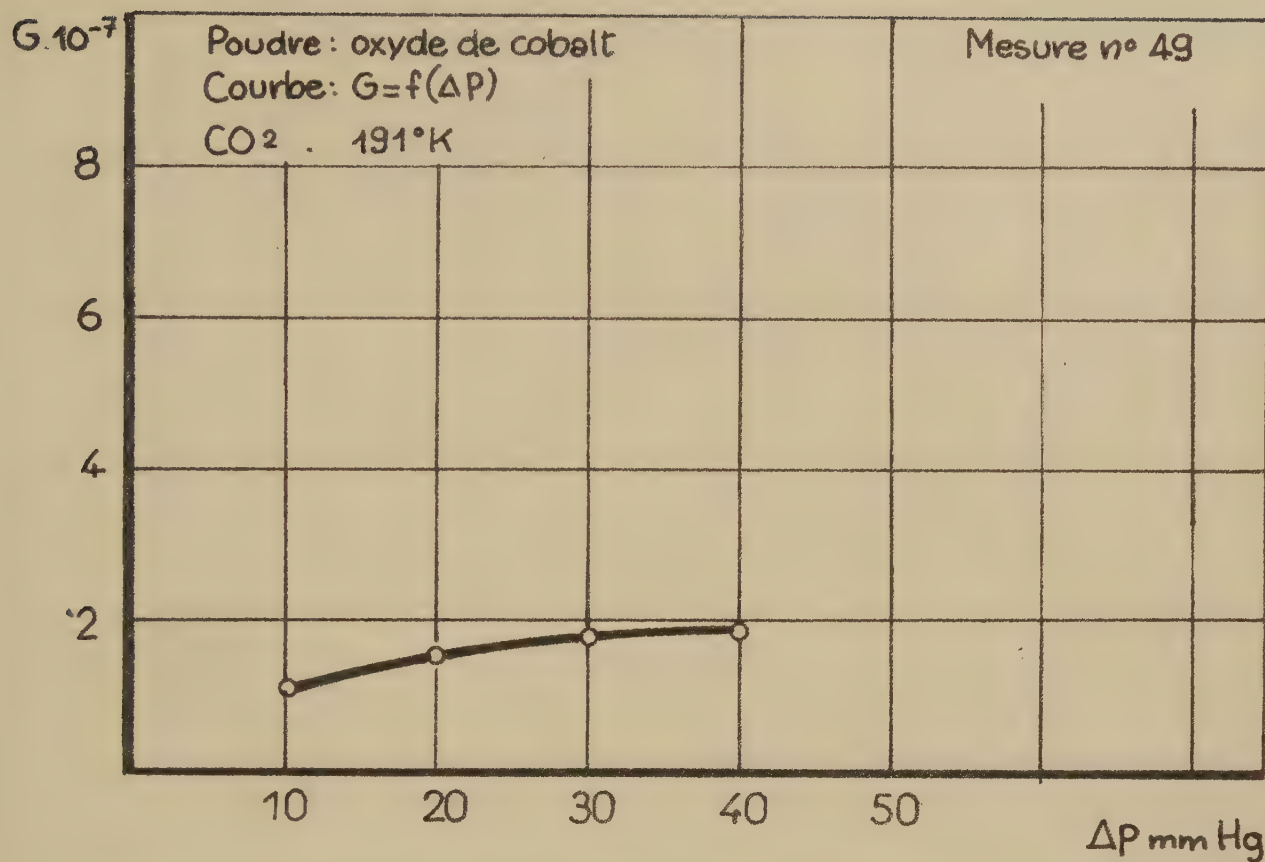
L'évolution des valeurs de la perméabilité, en cours de réaction, est exprimée par les écarts graphiques existant entre les courbes (II) et (I'). La courbe (I') est transposée à partir de la courbe (III) par rapport aux températures, elle donne la perméabilité qu'aurait le lit de poudre avec le gaz réagissant dans les conditions supposées où ce gaz serait inactif.

La réaction chimique modifie la valeur des écoulements, elle fait varier également la nature de ces écoulements par son action sur la texture du milieu. Si nous admettons que la réaction crée un écoulement complémentaire, nous désignerons par D_{r_1} le coefficient de diffusion apparent correspondant à cet écoulement et nous écrirons :

$$D_{r_1} = D'_1 - D_1$$

D'_1 : coefficient de diffusion apparent global mesuré dans les conditions





$G \cdot 10^{-7}$

Poudre : oxyde de cobalt

Mesure n° 50

Courbe : $G = f(\Delta P)$

$\text{CO}_2 - 533^\circ \text{K}$

$P_2 \approx 0$

8

6

4

2

10

20

30

40

50

$\Delta P \text{ mmHg}$

$V_{\text{cm}^3/\text{g}}$

Poudre : oxyde de cobalt

Mesure n° 50 bis

Courbe : isotherme
d'adsorption

$\text{CO}_2 - 533^\circ \text{K}$

6

4

2

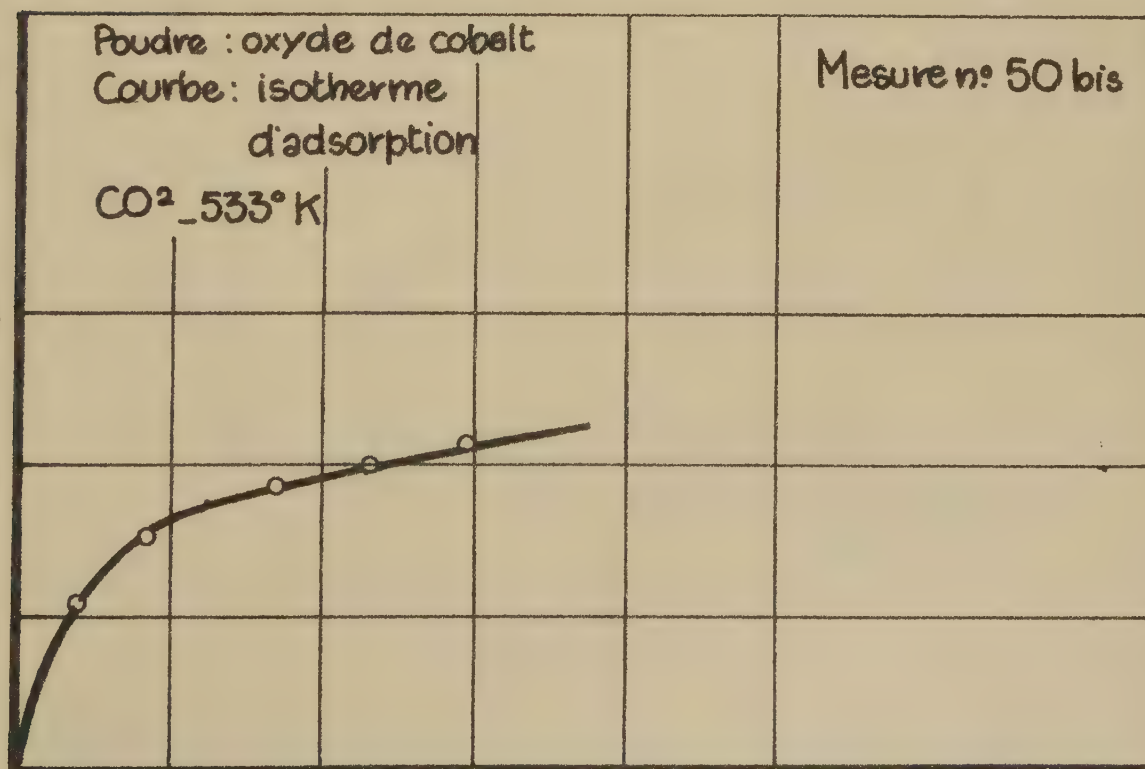
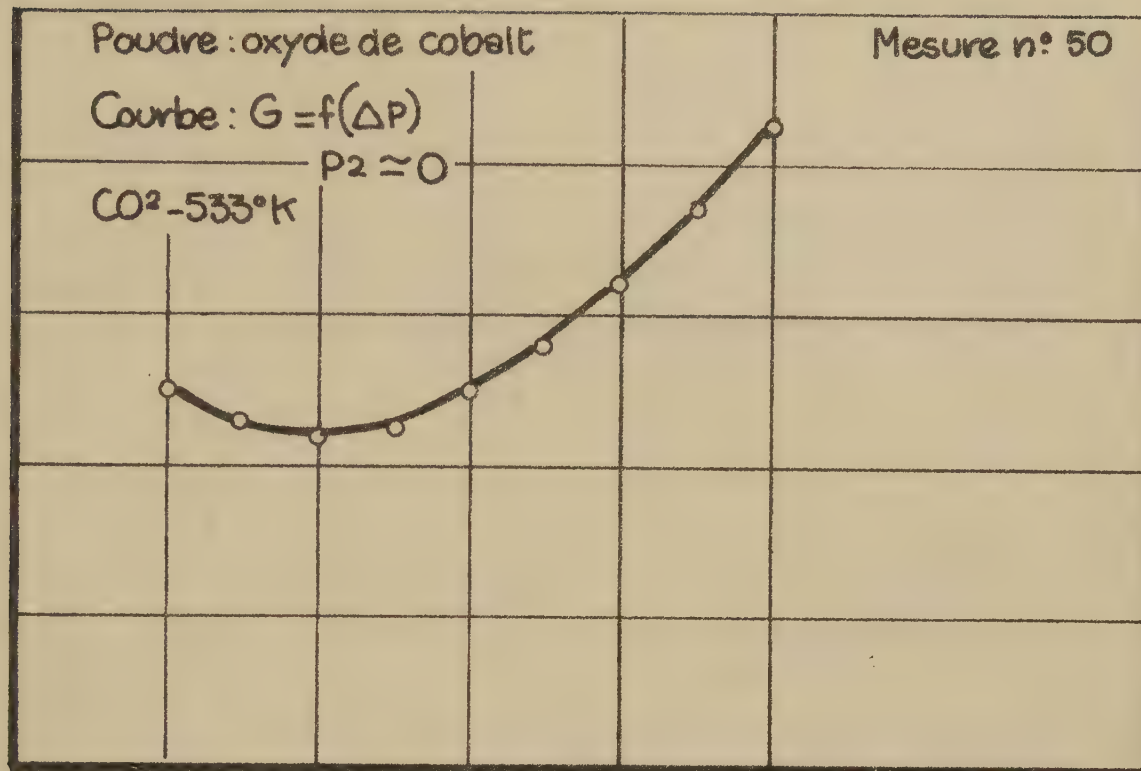
50

100

150

200

$P_m \text{ mmHg}$



Mesure N°47bis

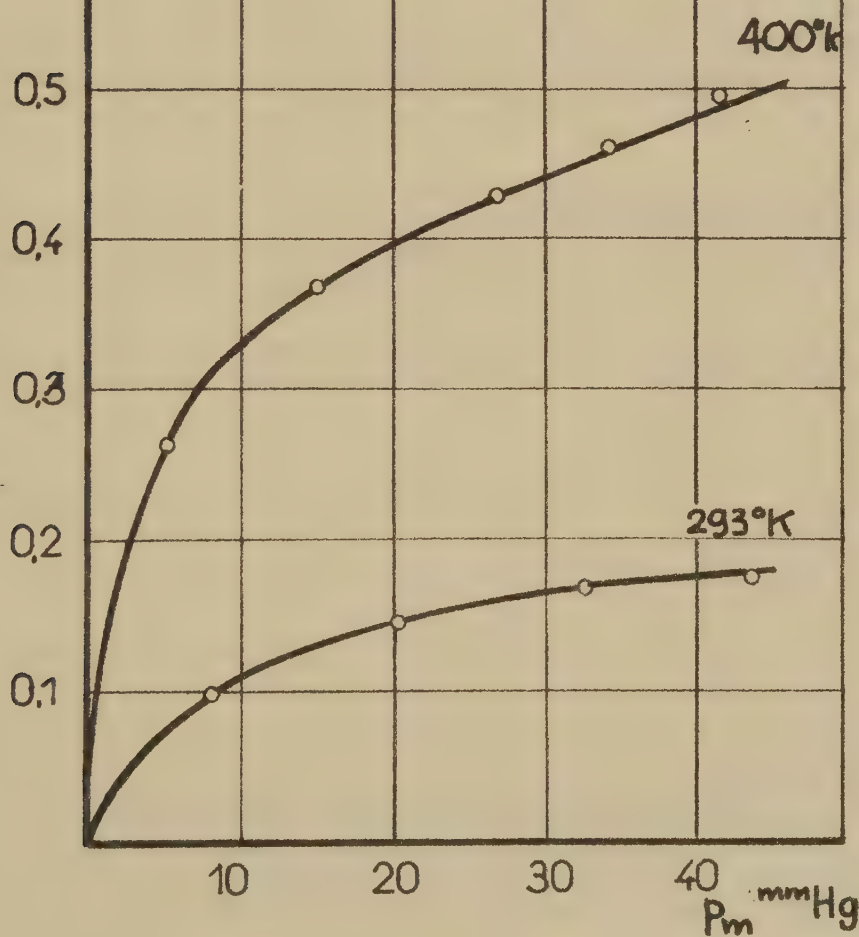
$V^{cm^3/g}$

Poudre: oxyde de cobalt

Courbe: isotherme d'adsorption

à 293°K et 400°K

O₂



où se développe la réaction (courbe n° II).

D_1 : coefficient de diffusion apparent mesuré à la température de la réaction, en supposant l'absence de cette dernière (courbe n° (I')).

Le coefficient de diffusion Dr_1 est négatif si la réaction s'accompagne de la fixation d'une partie ou de la totalité des molécules du gaz d'écoulement, il est positif dans le cas inverse.

Le coefficient de diffusion Dr_1 est réel si nous admettons l'indépendance des régimes d'écoulement les uns par rapport aux autres et l'association en parallèle des espaces de pores. Nous avons déjà observé que ces hypothèses n'étaient pas acceptables.

Si nous analysons l'écoulement en cours de réaction, nous remarquons que dans le lit de poudre considéré se superposent différents régimes d'écoulement moléculaires qui s'établissent dans les espaces de pores v_3 , v_2 et v_1 (tableau n° I page 18).

La valeur de l'espace " v_1 " est particulière, elle correspond à l'apparition d'une couche rugueuse d'épaisseur " Δ " qui, avec le degré d'avancement de la réaction, tend à occuper la totalité du volume apparent du grain qui devient microporeux.

Les coefficients de diffusion qui correspondent aux écoulements considérés sont les suivants :

Dr_{13}	dans l'espace	v_3
Dr_{12}	dans l'espace	v_2
Dr_{11}	dans l'espace	v_1

Ces coefficients possèdent une valeur particulière déterminée par celles des paramètres α , β , Σ^2 , μ , t_1 et t_2 (Chap. IV page 139). Au cours d'une réaction chimique, chacun des paramètres varie en fonction du degré d'avancement, l'un par rapport à l'autre, pour un même coefficient de diffusion ou pour les différents coefficients de diffusion lorsque les paramètres considérés sont de même nature.

Les expériences réalisées mettent en évidence les effets d'une réaction chimique. Elles ne permettent pas le calcul d'un coefficient de diffusion apparent ou vrai.

- C O N C L U S I O N S -

=====

L'étude pratique de la perméabilité des milieux solides pulvérulents réels nous a tout d'abord amené à compléter et à préciser les définitions fondamentales relatives aux milieux poreux réels. Elle nous a conduit ensuite à analyser les lois classiques de l'écoulement et à en indiquer les modalités d'application. L'étude expérimentale que nous avons effectuée a nécessité, au préalable, la mise au point d'un appareil de mesure adapté aux faibles perméabilités. La méthode de comparaison que nous avons adoptée pour apprécier les possibilités offertes par la perméamétrie nous a permis de proposer et d'utiliser une méthode de mesure des données texturales des milieux poreux analysés. Enfin, l'étude expérimentale que nous avons faite nous a donné l'occasion :

- de préciser les conditions dans lesquelles s'établissent les régimes d'écoulement et de dégager la règle d'interprétation des valeurs calculées de la perméamétrie.

- de donner au coefficient de diffusion moléculaire une expression plus précise que celle déduite de la théorie cinétique des gaz et d'expliquer à partir de ce coefficient les anomalies observées sur les courbes de perméabilité quelles que soient les pressions moyennes de mesures.

En dernière partie, chap. V, nous avons observé la diffusion superficielle. Nous avons rappelé et discuté les différentes hypothèses avancées pour expliquer le mécanisme de ce régime d'écoulement.

DEFINITIONS FONDAMENTALES RELATIVES AUX MILIEUX POREUX REELS.

Les milieux poreux réels sont constitués par des parties distinctes qui groupent les volumes apparents des éléments de même nature : cristaux, grains, agglomérats, échantillon. Chaque partie possède un espace de pores (chap. I, tab. I) dont les formes sont communes et dont les dimensions peuvent suivre une loi de répartition.

Les différentes parties d'un milieu poreux réel présentent chacune une porosité qui leur est propre et qui se compose entre elles par rapport à la porosité totale. Un seul modèle ne suffit pas à représenter un échantillon poreux qui ne peut être qu'assimilé à un ensemble de modèles adaptés chacun à une partie du milieu.

ANALYSE DES LOIS CLASSIQUES DE L'ÉCOULEMENT.

Le rappel des lois classiques de l'écoulement nous a permis de montrer les relations existant entre le coefficient de perméabilité B_1 , B et K . Ce dernier coefficient s'identifie au coefficient de diffusion apparent d'une partie d'un milieu poreux ou de la totalité de ce milieu si ce dernier est uniforme (poudre non microporeuse sans agglomérats).

L'étude de l'écoulement tridimensionnel dans un milieu uniforme en régime non permanent exprime la liaison existant entre les coefficients de diffusion apparents et vrais :

$$D_2 = \frac{D_1}{\varepsilon}$$

La dépendance entre ces coefficients de diffusion n'est pas uniquement associée aux valeurs de la porosité totale, elle est également liée à la nature des régimes d'écoulement. Ces derniers dépendent des dimensions moyennes des pores, des caractéristiques physiques des gaz, masse et diamètre de collision moléculaire, et des conditions de températures et de pressions qui définissent les valeurs des libres parcours moyens gazeux. Nous avons rappelé que la règle suivante définit la nature des régimes d'écoulement.

Si
$$\frac{d}{\lambda} > 10$$

le régime d'écoulement est normal.

Si
$$1 < \frac{d}{\lambda} < 10$$

le régime d'écoulement est transitoire.

si

$$\frac{d}{\lambda} \leq 1$$

le régime d'écoulement est moléculaire.

Par suite, entre les coefficients de diffusion apparents et vrais existe une relation de la forme :

$$D_2 = \frac{D_1}{\alpha_1}$$

α_1 : dépend de la nature des écoulements et de la valeur des espaces dans lesquels s'effectuent ces écoulements.:

Du point de vue pratique, nous avons considéré, dans un milieu poreux réel et pour un gaz d'écoulement donné sous une pression moyenne définie, les macropores pour lesquels :

$$\frac{d}{\lambda} > 10$$

et les micropores pour lesquels :

$$\frac{d}{\lambda} < 10$$

L'étude des équations de KOZENY et CARMAN et d'ADZUMI adaptées d'une part au modèle des empilements de sphères et d'autre part au modèle des faisceaux de capillaires nous a permis d'établir les formules pratiques donnant les valeurs calculées de la perméamétrie (Chap. I - Tabl. II). Cette étude a montré que les deux équations sont identiques dans leur forme générale et qu'elles ne diffèrent entre elles que par les valeurs des coefficients empiriques admis par la théorie classique (valeur du coefficient de forme, du coefficient "δ" tenant compte du contact fluide-solide, du coefficient de tortuosité).

MISE AU POINT D'UNE METHODE DE MESURE ET D'UN APPAREIL.

Le principe de la méthode de mesure que nous avons mis au point consiste à exprimer la perméabilité d'un milieu poreux en matérialisant l'écoulement gazeux par le déplacement correspondant d'un liquide dans une burette d'injection. L'appareil que nous avons défini (chap. II) peut assurer des mesures à partir de différentes méthodes. L'asservissement par cellule photo électrique de l'injection dans la burette par rapport aux variations de pertes de charge, nous a permis d'améliorer l'exactitude de nos mesures et d'en alléger les modalités. Par ailleurs, l'automatisme introduite favorise les mesures systématiques de perméamétrie dans toutes les conditions.

METHODES DE MESURE DES DONNEES TEXTURALES D'UN MILIEU POREUX.

La méthode de mesure que nous avons utilisée repose essentiellement sur la confrontation des renseignements et des résultats donnés par des techniques de mesure variées : mesure des densités, observation microscopique, mesure des surfaces massiques par la méthode B E T, mesure de la microporosité d'après la porosimétrie mercure ou d'après le relevé de l'hystérésis d'adsorption de l'azote à - 196°C.

REGLES D'INTERPRETATION DES VALEURS CALCULEES DE LA PERMEAMETRIE - POSSIBILITES OFFERTES PAR LA PERMEAMETRIE.

Les valeurs calculées de la perméamétrie sont celles qui peuvent être établies à partir de l'équation de KOZENY et CARMAN ou de celle d'ADZUMI. Ces valeurs expriment les dimensions moyennes des pores, les diamètres des grains et les surfaces massiques. Elles correspondent à des valeurs réelles si les deux conditions suivantes sont réalisées :

1) Le rapport $\frac{d_m}{\lambda}$ est tel que : $\frac{d_m}{\lambda} > 10$

d_m : étant le diamètre de pores pouvant être considéré comme le plus petit de la population de pores considérée.

2) Le théorème de DUPUITS est vérifié.

Dans le cas général des milieux poreux réels, les deux conditions ci-dessus ne sont pas respectées. La valeur du diamètre calculée :

$$d = \frac{D_L}{\sum D_i} \quad \sum D_i = D_{G1} + D_{K1}$$

est intermédiaire entre les valeurs moyennes des répartitions de dimensions de pores correspondant aux populations existantes. Elle se rapproche de la valeur moyenne de la population la plus nombreuse ou qui a les dimensions les plus grandes. Dans le cas où le milieu poreux comporte des fissures (milieux consolidés) ou des canaux (milieux inconsolidés), la valeur de "d" est voisine de celle du diamètre maximum de ces fissures ou de ces canaux. Dans le cas où un écoulement laminaire ne peut être décelé, les valeurs calculées perdent leur sens pour ne garder qu'une valeur relative.

Les valeurs calculées de la perméamétrie n'apportent par elles-mêmes que la seule possibilité d'effectuer une comparaison entre milieux poreux semblables à condition d'utiliser une méthode de mesure unique, avec un appareillage et un protocole expérimental identique. Le gaz d'écoulement employé est commun, les relevés de perméamétrie sont effectués dans des limites de pressions moyennes et pour des valeurs de pertes de charge qui sont égales. La comparaison des milieux poreux ne peut être faite qu'avec les valeurs des diamètres de pores calculées.

Si les valeurs calculées sont comparées à des valeurs identiques mesurées par des techniques de mesure différentes, elles confirment et complètent les résultats établis par ces techniques. Les modalités de ces comparaisons sont complètes lorsqu'elles portent de préférence à la fois sur les diamètres moyens de pores et sur les surfaces massiques (Chap. IV, page 135).

NATURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION MOLECULAIRE ET EXPLICATION DES ANOMALIES PRESENTEES PAR LA COURBE COMPLETE DE PERMEABILITE.

Nous avons observé que l'expression du coefficient de diffusion de KNUDSEN déduit de la théorie cinétique des gaz était incomplète. Elle néglige les effets dûs aux parois de pores et à l'influence de la nature des espaces où s'effectue le déplacement des molécules. Nous avons étudié et proposé une formule plus précise qui tient compte de la valeur réelle de l'espace de pores (coefficient α), de la possibilité offerte à une molécule de s'introduire dans cet espace (coefficient β), du temps de collage molécule-paroi (temps t_2) et de la durée moyenne du déplacement d'une molécule dans l'espace de pores (temps t_1). La discussion de l'expression du coefficient de diffusion que nous avons proposé nous a permis de retrouver les coefficients correspondants établis par l'équation de KOZENY et CARMAN et par l'équation d'ADZUMI. L'expression proposée nous a donné les moyens d'expliquer les anomalies présentées par les courbes complètes de perméabilité (paliers de l'écou-

lement moléculaire) et de prévoir les conditions qui permettent d'avoir dans un milieu donné un écoulement maximum par diffusion moléculaire.

L'étude des régimes d'écoulement nous a amené à écrire, avec la théorie classique, une expression générale :

$$G = (D_L + D_G + D_K) \frac{\Delta C}{\Delta L}$$

qui suppose essentiellement :

- l'association en parallèle des espaces de pores.
- l'indépendance des régimes d'écoulement les uns par rapport aux autres.

Ces hypothèses sont discutables, surtout lorsqu'elles servent de base à l'étude expérimentale de la diffusion superficielle.

OBSERVATION DE LA DIFFUSION SUPERFICIELLE.

Nous avons observé l'écoulement par diffusion superficielle dans les conditions favorables à une adsorption physique et chimique. Nous n'avons pas pu rattacher nos résultats expérimentaux aux hypothèses qui ont été formulées sur le mécanisme de cette diffusion.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) P.C. CARMAN, L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux. Presse Universitaire, 1961, chap. I, p. 9.
- 2) P.C. CARMAN et MALHERBE, J.Soc. Chem. Ind. Lond. (Trans) 69, (1950) 134 ; J. Appl. Chem. 1 (1951) 105.
- 3) J.C. ARNELL et G.O. HENNEBERRY, Canad. J. Res. 26A (1948) 29.
- 4) J.M. COULSON, Trans. Chem. Eng. 27 p. 237 (1949).
- 5) E. ADRIAN, Ph. D. SCHEIDEGGER, The Physics of flow through porous media, University of Toronto Press (1960).
- 6) WHEELER and THIELE, Advances in Catalysis, tome 3, p. 249 à 315, (1951).
- 7) P.C. CARMAN, L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux, Chap. I.
- 8) R. MONTARNAL, Etude de l'influence de l'adjonction de macroporosité sur l'efficacité d'un catalyseur microporeux. Institut Français du Pétrole, (manuscrit reçu le 11/2/65).
- 10) P. LEGOFF, Cours de Génie Chimique. Septembre 1961.
- 11) P. LEGOFF, Cours de Génie Chimique, page 5.
- 12) H.P.G. DARCY, Les fontaines publiques de la ville de Dijon, Victor Dalmont, Paris, 1856 (cité par P.C. CARMAN, chap. I, p. 3).
- 13) P.C. CARMAN, Chap. I, p. 4, 5, 6.
- 15) KNUDSEN, Die Gesetze der molekularströmung ind inneren Reibungsströmung der gase durch Röhren, Ann. Physik. 28, 75, 1909.
- 16) R.A. MILLIKAN, Coefficient of slip in gases and the law of reflection of molecules from the surfaces of solids and liquids, Physic. Rev. 21, 217, 1923.
- 17) F.C. HURLBUT, Recent studies of particule. Surface interactions. Proceeding of the atomic beam conference. Denver. Colorado. June 1960.
- 18) J.FRENKEL, Kinetic theory of liquids. Oxford University Press. 1947.
- 19) TEMPKIN cité par TRAPNELL, Chimisorption, Butterworths, London 1955.

- 20) J.D. BABBITT, Canad. J. Res. 28 A (1950) 449 ; Canad. J. Phys. 29 (1951) 437.
- 21) P.C. CARMAN, chap. III, p. 68 et 69.
- 22) P.C. CARMAN
Valeur des coefficients :
 - coefficients k_0 de l'écoulement laminaire (tableau n° I, page 14) et de l'écoulement moléculaire (tableau XV page 70).
 - coefficient de tortuosité q (p. 49).
 - coefficient δ , contact fluide-solide (tableau XIV, p. 68).
- 23) A. WHEELER, Advances in catalysis, volume III, p. 249 à 347, (1951) Academic Press.
- 24) KOZENY J.S.B. Akad. Wiss. Wien Abt IIa, 136 (1927) 271 (cité par P.C. CARMAN).
- 25) H. ADZUMI, Bull. Chem. Soc. Japan 12 (1937) 304.
- 26) DUPUITS, Etude théorique et pratique sur le mouvement des eaux, 1863, cité par P.C. CARMAN.
- 27) G. BRUHAT, Cours de mécanique p. 494, l'écoulement laminaire et turbulent.
- 28) R.D. PRESENT et A.J. de BETHUNE, Physical Review, Avr. 1949, Séparation of a gas mixture flowing through a long tube at a low pressure.
- 29) P. LEGOFF, Cours de Génie Chimique, page 10.
- 30) J.C. COLSON, thèse, p. 25.
- 31) H. MONDANGE, thèse M. LAFFITTE Paris 1958.
- 32) P. RAFFINOT, Technique de l'ingénieur, définition de la granulométrie.
- 33) Balance MARTIN, Prolabo catalogue 65 RL, 2ème édition, Réf. 2799.
- 34) BRUNAUEUR, EMMET, TELLER, J.A.C.S. 1938, 60, 309.
- 35) G. BRUHAT, Cours de mécanique.
- 36) CRANSTON et INKLEY, cité par WHEELER and THIELE, Advances in Catalysis 1957, p. 143. Méthode de COHAN, J.A.C.S. 66, 98, 1955.
- 37) R.R. SULLIVAN et K.L. HERTEL, Advances in colloid Science (ed EO KRAEMER) vol 1, interscience Publishers inc. 1940, p. 65.
- 39) A. MONTE CARLO, Calculation of molecular flow rates through a cylindrical elbow and pipes of other shapes. Etude de D.H. DAVIS, J. Appl. Phys. 31, 1169, 1960.
- 40) G.P. BROWN, The flow of gases a in pipes at low pressures. J. Appl. Phys. 17, 802, 1946.

- 41) C.W. DATLEY, The experimental determination of the speed of a vacuum pump and components of a vacuum system. Brit. J. Appl. Phys. 5, 358, 1954.
- 42) BERMAN and LUND, Conference on peaceful uses of atomic energy Genevo 1958, vol. 4, p. 359, 365.
- 43) P. CLAUSING, Über die strömung sehr verdünnter gase durch röhren von beliebiger länge. Ann. Physik, 12, 961, 1923.
- 44) E. WICKE et V. VOIGT, Angew. Chem. B 19 (1947) 94.
- 45) L.C. DUFOUR, thèse d'Etat, Dijon 1965.
- 46) Observation microscopique de l'alumie B. Communication C.E.A.
- 47) Nouveau traité de chimie minérale, Paul PASCAL, t. XVII, page 302.

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Vu et permis d'imprimer

Dijon le : 22 /9/67

Le Recteur de l'Académie

de Dijon

M. BOUCHARD

Vu et approuvé

Dijon le : 22/9/67

Le Doyen
de la Faculté des Sciences

R. CIRY

